

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND XIX.

**I. Ueber die Messung des Brechungsverhältnisses gefärbter Flüssigkeiten<sup>1)</sup>; von C. Christiansen.**

(Hierzu Taf. V Fig. 1—4.)

Ich habe in den letzten Jahren einige Versuche über anomale Dispersion mit besonderer Rücksicht auf die verschiedenen Methoden zur Messung der Dispersion angestellt und dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass es schwerlich gelingen wird, durch Anwendung der gewöhnlichen Methoden das Brechungsverhältniss für die stark absorbirten Strahlen zu bestimmen, was ja doch die Hauptsache ist. Dasselbe gilt von der Anwendung der totalen Reflexion, wie auch aus den Versuchen über Cyanin von Hrn. Prof. V. v. Lang<sup>2)</sup> hervorgeht. Ich bin dadurch veranlasst worden, die Versuche mit Flüssigkeitsprismen mit sehr kleinem brechenden Winkel wieder aufzunehmen und werde in der folgenden Mittheilung zu zeigen versuchen, wie diese Methode am besten zu verwenden ist.

Die Versuche wurden mit einem grossen Spectroskope von 42 cm Focallänge angestellt. Das Ocular war mittelst einer Mikrometerschraube beweglich. Die Trommel desselben war in 50 Theile getheilt und jeder Theil entsprach ungefähr vier Bogensecunden. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Zehntel der Mikrometertheilung, entsprechen folglich einem Winkel von 0,4 Secunden.

Fig. 1 stellt das angewandte Hohlprisma dar, und zwar ist *cc* die Fassung, *ab* die Glasplatten und *x* ein kleines Stück sehr dünnes Glas (Deckglas). Das Prisma wird leer

1) Nach: Oversigt over d. k. dän. Vidensk. Selsk. Forh. Kjöbenhavn 1882 vom Verf. mitgetheilt.

2) V. v. Lang, Wien. Ber. 84. II. p. 164. 1881.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XIX.

auf dem Tische des Spectroskopes so aufgestellt, dass es mit den aus dem Collimator heraustretenden Lichtstrahlen einen Winkel von ungefähr  $45^\circ$  bildet. Das Fernrohr wird dann auf das zurückgeworfene Licht eingestellt und mittelst des Mikrometers der Abstand  $p$  der beiden Spiegelbilder des Collimatorspaltes gemessen. Wegen des unvollständigen Planparallelismus der Glasplatten sieht man vier Spiegelbilder; man misst aber nur den Abstand zwischen den von den inneren Flächen des Hohlprismas reflectirten Bildern.

Jetzt wird das Hohlprisma mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt auf dem Tische in die Hauptstellung gebracht, und man misst wie gewöhnlich die doppelte Ablenkung  $a$ . Dann bestimmt sich das Brechungsverhältniss  $n$  aus der Gleichung:

$$n = \frac{a}{p} + 1.$$

Um die Dispersion zu messen, wird ein Glasprisma auf dem Tische zwischen dem Collimatorobjectiv und Hohlprisma angebracht, wobei die doppelte Ablenkung dann für jede Linie gemessen werden kann. Das Spectroskop ist zwar achromatisch, aber alle Linien sind doch nicht zugleich sichtbar. Wird die Focallänge für Natriumlicht gleich  $P$  gesetzt, so ist sie z. B. für die Linie  $F$  länger und kann mit  $P + \Delta P$  bezeichnet werden. Die zu messende Ablenkung  $a'$  ist dann annäherungsweise gleich:

$$a' = (P + \Delta P) \varphi,$$

wo  $\varphi$  ein Winkel ist. Zugleich ist:

$$a = P \varphi,$$

folglich haben wir:

$$a = a' \left( 1 - \frac{\Delta P}{P} \right),$$

oder:

$$\log a = \log a' - 0,00103 \cdot \Delta P,$$

wenn  $\Delta P$  in Millimetern gemessen wird und  $P = 420$  mm.  $\Delta P$  wurde durch eine am Ocularrohre angebrachte Millimetertheilung gemessen.

Die Brauchbarkeit dieser Methode ergibt sich aus den folgenden Versuchen mit Wasser, Alkohol, Terpentinöl und Nitrobenzol.

a. Wasser. Die Versuche sind mittelst Sonnenlicht angestellt, der Abstand der Spiegelbilder wurde gleich 10795 gefunden, der brechende Winkel betrug somit  $0^{\circ} 36'$ . In der folgenden Tabelle ist unter  $n'$  das wahre, unter  $n$  das durch die Mikrometermessungen gefundene Brechungsverhältnis angeführt.

Temp.  $16,0^{\circ}$  C.

	$n$	$n'$	$n - n'$
<i>B</i>	1,3312	1,3308	4
<i>C</i>	1,3316	1,3316	0
<i>D</i>	1,3337	1,3334	3
<i>E</i>	1,3358	1,3356	2
<i>F</i>	1,3371	1,3375	-4
<i>G</i>	1,3401	1,3410	-9

Die folgenden Messungen sind mit Natrium- und Wasserstofflicht gemacht.

b. Alkohol.  
Temp.  $20,8^{\circ}$ .  $p = 7620$ .

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
$n$	1,3624	1,3646	1,3685
$n'$	1,3627	1,3644	1,3686

c. Terpentinöl.  
Temp.  $19,8^{\circ}$ .  $p = 7042$ .

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
$n$	1,4771	1,4798	1,4866
$n'$	1,4774	1,4802	1,4874

c. Nitrobenzol.  
Temp.  $18,0^{\circ}$ .  $p = 9494$ .

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
$n$	1,5451	1,5504	1,5687
$n'$	1,5437	1,5503	1,5687

Die oben beschriebene Methode scheint mir unbedingt am besten zur Untersuchung der Brechung farbiger Flüssigkeiten geeignet zu sein. Ich werde indess noch zwei andere Methoden beschreiben, die bisweilen mit gutem Erfolg angewandt werden können.

In Fig. 2 ist  $r$  ein Biprisma,  $r'$  eine Glasplatte. Beide sind in einem kurzen Rohre  $cc$  angebracht. Sie werden durch die Schrauben  $bb$  und den Rahmen  $ee$  zusammengedrückt. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in den Raum zwischen  $r$  und  $r'$  gebracht. Das Rohr ist auf dem Schlitten

$hh$  verschiebbar, das Ganze wird mittelst des Rohres  $ll$  an dem Objectiv des Spectroskopfernrohres befestigt. Verschiebt man das Rohr  $cc$  zur Linken, so tritt das aus dem Calliminator heraustretende Licht nur durch die rechte Hälfte des Biprismas in das Fernrohr ein, es erleidet eine Ablenkung:

$$a_1 = (n_0 - n)p_1,$$

wenn  $n_0$  und  $n$  das Brechungsverhältniss des Biprismas und das der Flüssigkeit, und  $p$  der brechende Winkel ist. Wird demnächst das Rohr  $cc$  nach rechts verschoben, so tritt das Licht durch die linke Hälfte des Biprismas, und die Ablenkung wird:

$$a_2 = (n_0 - n)p_2,$$

wenn  $p_2$  wieder der brechende Winkel ist. Es wird dann:

$$a = (n_0 - n)p,$$

wo:

$$a = a_1 + a_2, \quad p = p_1 + p_2.$$

Um  $n_0$  zu finden, hatte ich ein Prisma aus dem Glase des Biprismas schleifen lassen und bestimmte damit auf die gewöhnliche Weise den Werth von  $n_0$ . Nun wurde für Natriumlicht die doppelte Ablenkung im Biprisma gemessen und aus dieser wieder  $p$  in Mikrometereinheiten ausgedrückt berechnet. Es fand sich dasselbe ungefähr gleich  $1^\circ$ . Es ist ersichtlich, dass man so die Dispersion jeder Flüssigkeit mit diesem Apparate finden kann.

In der folgenden Tabelle sind unter  $n_1, n_2, n_3$  die auf diese Weise durch das Biprisma gefundenen Brechungsverhältnisse angegeben. Die Uebereinstimmung mit dem früher gefundenen Werthe  $n_0$  ist eine befriedigende:

	$n_1$	$n_2$	$n_3$	Mittel	$n_0$	$\delta$
<i>B</i>	1,5807	1,5809	1,5811	1,5809	1,5811	-2
<i>C</i>	1,5824	1,5824	1,5817	1,5822	1,5826	-4
<i>D</i>	1,5867	1,5869	1,5864	1,5867	1,5866	+1
<i>E</i>	1,5916	1,5921	1,5921	1,5919	1,5919	0
<i>F</i>	1,5961	1,5970	1,5967	1,5966	1,5967	-1

Auch das Brechungsverhältniss des Wassers habe ich mit demselben Apparate dreimal gemessen. Werden die Resultate auf  $20^\circ$  reducirt und damit das bekannte Brechungs-



verhältniss  $n$  verglichen, so zeigt sich eine sehr gute Uebereinstimmung:

	$n_1$	$n_2$	$n_3$	Mittel	$n$	$\delta$
$T$	19,0°	17,5°	17,0°	20,0°	20,0°	
$B$	1,3305	—	1,3313	1,3307	1,3304	+3
$C$	1,3310	1,3314	1,3317	1,3312	1,3312	0
$D$	1,3327	1,3332	1,3329	1,3327	1,3330	-3
$E$	1,3347	1,3357	—	1,3351	1,3352	-1
$F$	1,3369	1,3372	1,3375	1,3370	1,3371	-1

Wurde auf diese Weise die Dispersion stark brechender Flüssigkeiten gemessen, so zeigten die Resultate leider oft eine grosse Abweichung unter einander. Es liegt dies unzweifelhaft daran, dass man das Biprisma ein wenig gegen die Glasplatte drücken muss, wodurch der brechende Winkel  $p$  der Flüssigkeit verringert wird; die Ablenkungen müssen deshalb zu gross ausfallen.

Bei der dritten Methode wurde dasselbe Biprisma gebraucht wie früher, es war aber unbeweglich vor dem Objectiv des Fernrohres angebracht (Fig. 3). Es sei  $EE$  der auf das Biprisma  $BB$  fallende Strahlenkegel,  $M_1M_2$  das Objectiv und  $O$  dessen optischer Mittelpunkt. Wenn das Biprisma entfernt wird, vereinigt das Objectiv die Strahlen in  $A$ , wegen der Brechung im Biprisma vereinigen sie sich aber in  $A_1$  und  $A_2$ ; es sei  $A_1A_2 = a$ .  $OA$ . Wenn  $A_1C_1NM_1$  und  $A_2C_2NM_2$  die Axen der Strahlenkegel sind, so ist  $M_1M_2$  gleich der halben Breite des Biprismas. Werden die Mikrometermessungen in der Ebene  $C_1CC_2$  senkrecht auf  $OA$  gemacht, so ist:

$$\frac{C_1C_2}{NC} = \frac{A_1A_2}{NA} = \frac{M_1M_2}{NO},$$

folglich:

$$\frac{C_1C_2 + M_1M_2}{OC} = \frac{A_1A_2 + M_1M_2}{OA}.$$

Setzen wir:

$$C_1C_2 = a, \quad M_1M_2 = b, \quad OC = P' \text{ und } OA = P,$$

so wird:

$$A_1A_2 = (n_0 - n)pP,$$

wo  $n_0$ ,  $n$  und  $p$  dieselben Grössen bezeichnen wie früher,

und: 
$$\alpha = (n_0 - n) p P' - b \frac{P - P'}{P}.$$

Für zwei andere Werthe  $n'$  und  $n''$  für  $n$  wird:

$$\alpha' = (n_0 - n') p P' - b \frac{P - P'}{P},$$

und:

$$\alpha'' = (n_0 - n'') p P' - b \frac{P - P'}{P}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{n' - n}{\alpha - \alpha'} = \frac{n'' - n}{\alpha - \alpha''},$$

oder:

$$n'' = \frac{\alpha n' - \alpha' n}{\alpha - \alpha'} - \alpha'' \frac{n' - n}{\alpha - \alpha'}.$$

Man bestimmt zuerst die Ablenkungen  $\alpha$  und  $\alpha'$  für zwei Flüssigkeiten, deren Brechungsverhältnisse  $n$  und  $n'$  bekannt sind, und findet dann mittelst obiger Formel das Brechungsverhältniss der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Nach den beschriebenen Methoden habe ich die Dispersion des in Wasser gelösten übermangansauren Kalis genauer untersucht. Als Lichtquelle diente entweder Sonnenlicht oder das electrische Licht (Luftspectrum) der Funken eines Ruhmkorff'schen Inductoriums in Luft zwischen Kohle- oder Kupferelectroden. Ich hatte vier Lösungen mit 1, 2, 3, 4 Proc. Salz. Das Absorptionsspectrum der Lösung enthält bekanntlich fünf schwarze Bänder, deren Lagen unten angegeben sind.

	Wellenlängen		Wellenlängen
Erstes Minimum . .	0,000567	Drittes Minimum . .	0,000 523
Erstes Maximum, $L_1$	558	Drittes Maximum, $L_3$	514
Zweites Minimum . .	546	Viertes Minimum . .	504
Zweites Maximum, $L_2$	534	Viertes Maximum, $L_4$	494

In den Tabellen I—IV ist unter  $\lambda$  die Wellenlänge, unter  $n$  und  $n'$  das Brechungsverhältniss der Lösung und das des Wasser angegeben; die Werthe von  $n$  sind die Mittel aus je drei verschiedenen Messungen, welche nicht angegeben sind. Statt ihrer findet man unter  $\delta_1, \delta_2, \delta_3$  die Differenzen  $n - n'$ , wie sie aus den einzelnen Beobachtungen folgen.

Man hat dadurch eine gute Uebersicht über den Gang der Dispersion.  $\delta$  ist das Mittel von  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  und  $\delta_3$ .

Tabelle I.

Einproc. übermangansaures Kali. Temp. 20° C.

	$\lambda$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta$	$n$	$n'$
B	0,000 687	0,0023			0,0023	1,3328	1,3305
C	656	25	0,0021	0,0026	24	1,3335	1,3311
	617	—	22	23	22	1,3343	1,3321
	594	—	28	26	27	1,3354	1,3327
D	589	24	—	—	24	1,3353	1,3329
	568	—	28	27	27	1,3362	1,3335
	553	—	26	26	26	1,3366	1,3340
E	527	13	—	—	13	1,3363	1,3350
	522	—	—	9	9	1,3362	1,3353
	516	—	13	—	13	1,3368	1,3355
	500	—	11	12	11	1,3374	1,3363
F	486	7	—	—	7	1,3377	1,3370
	480	—	—	8	8	1,3381	1,3373
	464	—	22	8	15	1,3397	1,3382
	447	—	—	14	14	1,3407	1,3393
	434	11	—	—	11	1,3417	1,3406
	423	—	—	20	20	1,3431	1,3411

Tabelle II.

Zweiproc. übermangansaures Kali. Temp. 20° C.

	$\lambda$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta$	$n$
B	0,000 687	0,0037			0,0037	1,3342
C	656	34	0,0034	0,0042	37	1,3348
	617	—	46	42	44	1,3365
	594	—	47	45	46	1,3373
D	589	43	—	—	43	1,3372
	568	—	54	51	52	1,3387
	553	—	62	48	55	1,3395
E	527	—	—	—	—	—
	522	—	—	24	24	1,3377
	516	—	30	—	30	1,3385
	500	—	19	22	20	1,3383
F	486	[6]	—	—	—	—
	480	—	—	22	22	1,3395
	464	—	16	24	20	1,3402
	447	—	—	28	28	1,3421
	434	[16]	—	—	—	—
	423	—	—	31	31	1,3442

Tabelle III.

Dreiproc. übermangansaures Kali. Temp. 20° C.

	$\lambda$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta$	$n$
<i>B</i>	0,000 687					
<i>C</i>	656	—	0,0056	0,0056	0,0054	1,3365
	617	—	61	59	60	1,3381
	594	—	70	63	66	1,3393
<i>D</i>	589	—	—	—	—	—
	568	—	82	72	77	1,3412
	553	—	82	72	77	1,3417
<i>E</i>	527	—	—	—	—	—
	522	—	—	35	35	1,3388
	516	—	—	—	—	—
	500	—	17	29	23	1,3386
<i>F</i>	486	—	—	—	—	—
	480	—	—	25	25	1,3398
	464	—	34	30	32	1,3414
	447	—	—	33	33	1,3426
	434	—	—	—	—	—
	423	—	—	46	46	1,3457

Tabelle IV.

Vierproc. übermangansaures Kali. Temp. 20° C.

	$\lambda$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta$	$n$
<i>B</i>	0,000 687	0,0077			0,0077	1,3382
<i>C</i>	656	79	0,0081	0,0081	80	1,3391
	617	—	94	84	89	1,3410
	594	—	107	92	99	1,3426
<i>D</i>	589	97	—	—	97	1,3426
	568	—	120	101	110	1,3445
	553	—	—	98	98	1,3438
<i>E</i>	527	—	—	—	—	—
	522	—	—	—	—	—
	516	—	—	—	—	—
	500	—	42	41	41	1,3404
<i>F</i>	486	38	—	—	38	1,3408
	480	—	—	40	40	1,3413
	464	—	[28]	41	41	1,3423
	447	—	—	46	46	1,3439
	434	46	—	—	46	1,3452
	423	—	—	57	57	1,3468

Die Vermuthung liegt nahe, dass  $\delta = n - n'$  proportional der Stärke der Lösung sei; dass dies der Fall ist, zeigt Tabelle V, in welcher unter  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  und  $\Delta_4$  die Zuwächse des Brechungsverhältnisses für ein Procent Salz aus den Tabellen I—IV berechnet sind. Man ersieht aus dieser Tabelle, dass  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_4$  ist.

Tabelle V.

	$\lambda$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	Mittel
B	0,000 688	0,0023	0,00185		0,0019	0,0020
C	656	24	185	0,0018	20	20
	617	22	22	20	22	22
	594	27	23	22	25	24
D	589	24	215	—	24	23
	568	27	26	26	275	27
	553	26	275	26	245	26
E	527	13	—	—	—	13
	522	9	12	12	—	11
	516	13	15	—	—	14
	500	11	10	8	10	10
F	486	7	—	—	95	8
	480	8	11	8	10	9
	464	15	10	11	10	11
	447	14	14	11	115	13
	434	11	—	—	115	11
	423	20	155	15	14	16

Bezeichnen wir die Menge von übermangansaurem Kali in einem Gewichtstheil Wasser mit  $x$ , so kann man folglich setzen:

$$n - n' = (N - n')x,$$

wo  $N$  eine constante Grösse ist. Dann ist auch:

$$n - 1 = (n' - 1)(1 - x) + (N - 1)x.$$

$N$  vertritt somit das Brechungsverhältniss des übermangansauren Kalis, und man findet:

$$\text{für Gelb } N = 1,56, \quad \text{für Blau } N = 1,46.$$

Um den Verlauf der Dispersion im Grün zu verfolgen, habe ich die Methode der gekreuzten Prismen gebraucht, indem ich vor das Objectiv des Collimators ein Prisma mit horizontaler Kante befestigte. Um das Licht in das Fernrohr zu bringen, wurde der Collimator schief gestellt. Wird nun über den Collimatorspalt ein feiner Draht gezogen, so sieht man im Fernrohre ein von einer senkrechten schwarzen Linie durchzogenes horizontales Spectrum. Wird demnächst das Hohlprisma (Fig. 1) mit der Lösung auf den Tisch gesetzt, so sieht man ein Bild wie Fig. 4, wo  $cMd$  das jetzt verschobene Bild des Fadens ist, und man kann dadurch den ganzen Verlauf der Dispersion verfolgen.

Tabelle VI gibt das Resultat aus mehreren Messungen über diesen Theil des Spectrums. Es bezeichnet  $M$  eine

Stelle unmittelbar vor dem ersten der Absorptionsbänder,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  und  $L_4$  die vier Lichtmaxima und  $\delta$  die Differenz zwischen den Brechungsverhältnissen des übermangansauren Kalis und denen des Wassers.

Tabelle VI.

Vierproc. übermangansaures Kali. Temp. 20° C.

	$D$	$M$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$F$
$\lambda$	0,000 589	575	558	534	514	494	486
$n$	1,3428	1,3436	1,3435	1,3415	1,3400	1,3402	1,3405
$\delta$	0,0099	105	96	68	44	36	35

In Tabelle VII sind die Resultate aller Messungen zusammengestellt.

Tabelle VII.

Vierproc. übermangansaures Kali.

	$\lambda$	$D$	$n$	$n'$		$\lambda$	$D$	$n$	$n'$
$B$	0,000 687	0,0020	1,3385	1,3305		0,000 522	0,0011	1,3397	1,3353
$C$	656	20	1,3391	1,3311		516	14	1,3411	1,3355
	617	22	1,3407	1,3321	$L_1$	514	11	1,3400	1,3356
	594	24	1,3424	1,3327		500	10	1,3402	1,3363
$D$	589	23	1,3421	1,3329	$L_2$	494	9	1,3402	1,3366
$M$	575	26	1,3436	1,3334	$F$	486	8	1,3402	1,3370
	568	27	1,3441	1,3335		480	9	1,3409	1,3374
$L_1$	558	24	1,3435	1,3339		464	11	1,3428	1,3382
	553	26	1,3444	1,3340		447	13	1,3443	1,3393
$L_2$	534	16	1,3415	1,3348		434	11	1,3450	1,3406
$E$	527	13	1,3402	1,3350		423	16	1,3475	1,3411

Uebermangansaures Kali ist früher von Hrn. Kundt untersucht worden<sup>1)</sup>, seine Resultate sind mit den meinigen in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Man sieht, dass seine Werthe im ganzen mit den meinigen übereinstimmen, die von ihm untersuchte Lösung muss aber etwas concentrirter gewesen sein. Nur für  $E$  zeigt sich eine bedeutende Differenz zwischen unseren Messungen. Da ich aber den Verlauf der Dispersion ziemlich genau durch das Grün verfolgen konnte, muss ich meine Bestimmung als die genauere betrachten.

1) Kundt, Pogg. Ann. 145. p. 67. 1852.

	Kundt	Christian- sen	Differenz		Kundt	Christian- sen	Differenz
B	1,3397	1,3385	0,0018	E	1,3452	1,3402	0,0050
C	1,3408	1,3391	17	F	1,3420	1,3402	18
D	1,3442	1,3421	21	G	1,3477	1,3457	20

Copenhagen, Februar 1883.

## II. *Absolute Bestimmung des Emissions- und Absorptionsvermögens für Wärme; von C. Christiansen in Copenhagen.*

§ 1. Eine kleine Fläche  $ds$  sendet in der Zeiteinheit nach einer anderen Fläche  $ds'$  eine Wärmemenge  $d^2w$ , deren Wellenlänge zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  liegt:

$$(1) \quad d^2w = \frac{h ds ds'}{r^2} \cos \theta \cos \theta' \cdot d\lambda$$

aus, wo  $r$  der Abstand zwischen  $ds$  und  $ds'$  ist,  $\theta$  und  $\theta'$  die Winkel zwischen  $r$  und die Normale auf  $ds$  und  $ds'$  bezeichnen,  $h$  eine Function von  $\theta$ ,  $\lambda$  und der absoluten Temperatur  $T$  ist. Leslie, F. de la Provostaye und P. Desains haben bekanntlich durch Versuche nachgewiesen, dass  $h$  für Kienruss von  $\theta$  unabhängig ist, für andere Körper ist  $h$  dagegen von  $\theta$  abhängig, wie es besonders die zuletzt genannten Physiker gezeigt haben. Dasselbe findet auch bei Metallen annäherungsweise statt, denn nach Versuchen von de la Provostaye und Desains, Knoblauch und Magnus ist die absorbirte Wärmemenge fast unabhängig von dem Einfallswinkel, und es muss dann nach dem Kirchhoff'schen Gesetze dasselbe für  $h$  gelten.

Da im Folgenden wesentlich nur von Metallen und geschwärzten Flächen die Rede sein soll, nehme ich  $h$  als unabhängig von  $\theta$  an und setze somit:

$$h = f(\lambda, T).$$

Nun findet man leicht aus (1), dass die Wärmemenge von der Wellenlänge  $\lambda$ , die nach allen Seiten ausgesendet wird, gleich:

$$\pi h ds d\lambda$$

ist, und die ganze von  $ds$  ausgesandte Wärme wird dann:

$$dW = \pi ds \int_0^{\infty} h d\lambda.$$

Nach Stefan sind die gesammten ausgestrahlten Wärmemengen proportional  $T^4$ , es muss dasselbe von  $h$  gelten, also wird:

$$h = T^4 f(\lambda)$$

und:

$$dW = \pi ds T^4 \int_0^{\infty} f(\lambda) d\lambda,$$

(2)

$$dW = e T^4 ds,$$

$e$  nenne ich das Emissionsvermögen der betrachteten Oberfläche. Das Ausstrahlungsgesetz (1) nimmt dann die Form an:

$$(3) \quad d^2 W = \frac{T^4 e ds ds'}{\pi r^2} \cos \theta \cos \theta',$$

wenn  $d^2 W$  die ganze von  $ds$  nach  $ds'$  gesandte Wärmemenge ist.

Daraus folgt, dass die bei jeder Temperatur ausgestrahlte Wärme von derselben Natur ist. Dies stimmt zwar nicht mit der gewöhnlichen Annahme, nach welcher bei höherer Temperatur neue Strahlengattungen hinzukommen; dass dies aber wenigstens nicht in dem Grade geschieht, wie es gewöhnlich angenommen wird, geht unter anderen aus den Versuchen von Jacques hervor, und ich verweise mit Rücksicht darauf auf die Untersuchungen von Lecher. Jedenfalls kann man gewiss unbedingt für kleine Temperaturdifferenzen den Satz (3) als richtig annehmen, und nur dieser Fall kommt hier in Betracht; ich habe nämlich nie grössere Temperaturdifferenzen als  $40^\circ$  C. gebraucht.

Das Absorptionsvermögen der Körper wird oft für Kienruss gleich Eins gesetzt, aber man weiss, dass dies nicht streng erlaubt ist. Die Absorption dieses Körpers ist dagegen gewiss nicht, oder sehr wenig, von der Temperatur und Wellenlänge abhängig, und ich werde sie deshalb hier als constant betrachten. Es ist schon oben bemerkt, dass dasselbe annäherungsweise für die Metalle gilt. Wird das Absorptionsvermögen mit  $a$  bezeichnet, so haben wir nach Kirchhoff:

$$\frac{h}{a} = J,$$



wo  $J$  eine Function der Temperatur und Wellenlänge ist. Dann ist auch:

$$\pi \int_0^{\infty} h d\lambda = \pi \int_0^{\infty} a J d\lambda = e T^4.$$

Da nun für Kienruss  $a$  constant ist, muss  $J$  proportional mit  $T^4$  sein, was nun, weil  $J$  eine absolute Constante ist, immer stattfinden muss. Es ist auch:

$$\frac{e}{a} = \frac{\pi}{T^4} \int_0^{\infty} J d\lambda.$$

Das Verhältniss  $e/a$  wird im Folgenden  $A$  genannt, und die folgenden Betrachtungen sollen zeigen, wie  $A$  sich bestimmen lässt. Aus  $A$  finden wir dann:

$$(4) \quad \int_0^{\infty} J d\lambda = \frac{AT^4}{\pi}.$$

§ 2. Wir denken uns einen Körper  $L$ , dessen Oberfläche, Emissions- und Absorptionsvermögen  $s$ ,  $e$  und  $a$  ist. Er sei von einer geschlossenen Fläche  $M$  umgeben, und wir bezeichnen mit  $s'$ ,  $e'$  und  $a'$  die  $s$ ,  $e$  und  $a$  entsprechenden Grössen; ferner sei die absolute Temperatur von  $L$  gleich  $T$ , die von  $M$  gleich  $T'$ , und es sei  $T > T'$ . Wir nehmen ausserdem an, dass  $L$  überall convex,  $M$  überall concav sei, und dass der Abstand von  $L$  zu  $M$  überall nahezu gleich gross sei. Unter diesen Umständen berechnet sich der Wärmeaustausch zwischen  $L$  und  $M$  wie folgt.

In der Zeiteinheit strahlt  $L$  eine Wärmemenge  $seT^4$  aus. Davon absorbiert  $M$   $sea'T^4$  und sendet  $se(1-a')T^4$  aus. Davon fällt auf  $L$  die Menge  $\varphi se(1-a')T^4$ , wo  $\varphi$  eine später zu bestimmende Constante ist. Von  $L$  wird wieder  $\varphi se(1-a)(1-a')T^4$  zurückgeworfen, und  $M$  empfängt somit wieder die Wärmemenge:

$$se_1 T^4 = (1-\varphi)se(1-a')T^4 + \varphi se(1-a)(1-a')T^4,$$

$$e_1 = e(1-a')(1-\varphi a).$$

Nun absorbiert  $M$  wieder die Wärme  $se_1 a' T^4$ , und man erhält durch dieselben Betrachtungen wie oben:

$$e_2 = e_1(1-a')(1-\varphi a),$$

wodurch die ganze von  $M$  empfangene Wärme gleich:

$$m = s(e + e_1 + e_2 + \dots) a' T^4$$

wird, oder:

$$m = \frac{se a'}{a' + qa - qa a'} T^4.$$

$M$  strahlt in der Zeiteinheit eine Wärmemenge  $s' e' T'^4$  aus, davon absorbiert  $L$  einen Theil  $q s' e' T'^4$ , und auf  $M$  fällt wieder die Wärmemenge:

$$(1 - q) s' e' T'^4 + q s' e' (1 - a) T'^4 = s' e' (1 - qa) T'^4,$$

$M$  verhält sich nun, als wenn sein Emissionsvermögen gleich  $e_1'$  sei, bestimmt durch:

$$e_1' = e' (1 - a') (1 - qa).$$

Fährt man auf diese Weise fort, so findet man, dass die ganze von  $L$  absorbierte Wärme gleich:

$$l = \frac{q s' e' a}{a' + qa - qa a'} T'^4$$

wird. Um  $q$  zu bestimmen, nehmen wir an, dass  $T = T'$ , dann ist auch  $l = m$  und folglich:

$$q = \frac{s}{s'}.$$

Es wird nun die ganze durch Strahlung von  $L$  nach  $M$  übergegangene Wärmemenge  $S'$  gleich:

$$S' = \frac{s(e a' T^4 - e' a T'^4)}{a' + (1 - a') \frac{as}{s'}}.$$

Aber wir haben zugleich:

$$\frac{e}{a} = \frac{e'}{a'} = A,$$

und folglich:

$$(5) \quad S = \frac{sa a' A}{a' + (1 - a') a \frac{s}{s'}} (T^4 - T'^4).$$

Bei Untersuchungen über die Ausstrahlung macht man gewöhnlich  $a'$  gross und  $s/s'$  klein, lässt den Körper in einem möglichst grossen und stark absorbirenden Raume sich abkühlen, und es wird dann die Abkühlung dieselbe wie im unendlichen Raume. Man hat nämlich in diesem Falle:

$$(6) \quad S = sa \left( 1 - \frac{1 - a'}{a'} a \frac{s}{s'} \right) A (T^4 - T'^4).$$

Die vorhergehenden Betrachtungen können indess nur die Verhältnisse darstellen, wenn die eine oder beide Oberflächen entweder unregelmässig geformt oder diffus reflectirend sind. Sind die Flächen dagegen regelmässig geformt oder spiegelnd, so erhält man ganz andere Resultate. Betrachten wir z. B. zwei concentrische Kugeln mit spiegelnden Oberflächen, dann wird jeder Strahl, der von der inneren Fläche ausgeht, zu derselben zurückkehren, und die Verhältnisse gestalten sich, wie wenn  $s = s'$  wäre. Folglich erhalten wir:

$$(7) \quad S = \frac{s a a' A}{a + a' - a a'} (T^4 - T'^4).$$

Ist z. B.  $a = a' = 0,9$ , so wird:

$$S = s \cdot 0,82 A (T^4 - T'^4) \text{ statt: } S = s \cdot 0,9 A (T^4 - T'^4),$$

wie man nach der gewöhnlichen Annahme finden würde. Es kann dies vielleicht bei Untersuchungen über die Ausstrahlung der Wärme die Resultate bisweilen zweifelhaft machen.

Es seien nun  $L_1$  und  $L_2$  zwei congruente Körper, deren Emissionsvermögen  $a_1$  und  $a_2$  sind,  $M_1$  und  $M_2$  zwei congruente Hohlräume, die auch die Emissionsvermögen  $a_1$  und  $a_2$  besitzen, im übrigen behalten wir die früheren Bezeichnungen bei. Wird nun  $L_1$  in  $M_1$  hineingebracht, so geht die Wärme von  $L_1$  nach  $M_1$ , theils durch Strahlung, theils durch Leitung und Convection. Es sei die Abkühlungsgeschwindigkeit mit  $W_{11}$  bezeichnet, so ist nach (5):

$$(8) \quad W_{11} = X + \frac{s a_1 A}{1 + (1 - a_1) \frac{s}{a_1}} (T^4 - T'^4),$$

wenn  $X$  die durch Leitung und Convection übergeführte Wärme ist. Wird  $L_1$  in  $M_2$  hineingebracht, so findet man eine Abkühlungsgeschwindigkeit  $W_{12}$  bestimmt durch:

$$(9) \quad W_{12} = X + \frac{s a_1 a_2 A}{a_2 + (1 - a_2) a_1 \frac{s}{a_1}} (T^4 - T'^4).$$

Mit entsprechenden Bezeichnungen für die Fälle, wenn  $L_2$  entweder in  $M_1$  oder  $M_2$  sich befindet, hat man:

$$(10) \quad W_{21} = X + \frac{s a_1 a_2 A}{a_1 + (1 - a_1) a_2 \frac{s}{a_1}} (T^4 - T'^4), \quad \text{und:}$$

$$(11) \quad W_{22} = X + \frac{s a_2 A}{1 + (1 - a_2) \frac{s}{\epsilon_1}} (T^4 - T'^4).$$

Zwischen diesen Grössen finden die folgenden Relationen statt:

$$(12) \quad \frac{1}{W_{11} - X} + \frac{1}{W_{22} - X} = \frac{1}{W_{12} - X} + \frac{1}{W_{21} - X}.$$

Da die Abkühlungsgeschwindigkeiten direct gemessen werden können, so kann man aus der letzten Gleichung  $X$  bestimmen. Man hat auch:

$$(13) \quad \left( \frac{1}{W_{12} - X} - \frac{1}{W_{21} - X} \right) (1 + \varphi) = \left( \frac{1}{W_{11} - X} - \frac{1}{W_{22} - X} \right) (1 - \varphi).$$

Es reichen folglich die Gleichungen (8) bis (11) zur Bestimmung der zu findenden Grössen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $A$  nicht hin.

Wir untersuchen deshalb noch die Abkühlung von  $L_1$  und  $L_2$  in einem sehr grossen und stark absorbirenden Raume. Dann ist der Wärmeverlust in der Zeiteinheit für  $L_1$  gegeben durch:

$$(14) \quad W_1 = Y + s a_1 A (T^4 - T'^4)$$

und für  $L_2$  durch:

$$(15) \quad W_2 = Y + s a_2 A (T^4 - T'^4),$$

wenn  $Y$  der Verlust durch Leitung und Convection ist. Aus (14) und (15) erhalten wir eine neue Gleichung zwischen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $A$ , und diese Grössen können jetzt gefunden werden.

Ist  $S = S_1$ , oder können die zwei Oberflächen als gleich gross betrachtet werden, so wird  $W_{12} = W_{21}$ , und setzen wir  $K = s A (T^4 - T'^4)$ , so wird:

$$\frac{1}{a_1} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{K}{W_{11} - X} \right), \quad \frac{1}{a_2} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{K}{W_{22} - X} \right),$$

und:

$$\frac{W_1 - W_2}{2K} = \frac{W_{11} - X}{W_{11} - X - K} - \frac{W_{22} - X}{W_{22} - X - K}.$$

Aus diesen Gleichungen können die Unbekannten  $a_1$ ,  $a_2$  und  $A$  gefunden werden, weil  $X$  durch (12) bestimmt ist.

§ 8. Verschiedene Umstände haben mich bewogen, einen etwas anderen Weg einzuschlagen. Ich habe nämlich die Ausstrahlung zwischen einer Kreisscheibe und einer mit ihr parallelen unendlichen Wand bestimmt. Zur Berechnung dieses Falles ist es nöthig, die Ausstrahlung zwischen zwei

gleichen Kreisflächen  $L$  und  $M$ , die beide zu einer durch ihre Centren gehende Gerade senkrecht sind, zu finden. Es sei der Radius der Kreise gleich  $R$ , ihr Abstand gleich  $p$ . Ein Element  $ds$  der einen Fläche  $L$  strahlt dann gegen ein Element  $ds'$  der anderen eine Wärmemenge aus, die nach (3) gleich:

$$d^2W = \frac{T^4 e}{\pi} \frac{ds ds'}{\varrho^2} \cos^2 \theta$$

ist, wenn  $\varrho$  den Abstand der Elemente bedeutet, und  $\theta$  der Winkel zwischen  $\varrho$  und den gemeinschaftlichen Normalen bei den Flächen ist. Es seien noch  $r$  und  $r'$  die Abstände zwischen  $ds$ ,  $ds'$  und den Mittelpunkten von  $L$  und  $M$ ,  $\theta$  der Winkel zwischen  $r$  und  $r'$ . Dann ist:

$$\varrho^2 = p^2 + r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta, \quad ds = r dr d\theta,$$

$$\cos \theta = \frac{p}{\varrho}.$$

Die ganze von  $L$  nach  $ds'$  ausgestrahlte Wärme wird:

$$dW = \frac{e T^4}{\pi} p^2 ds' \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{r dr d\theta}{\varrho^4}.$$

Es ist nun:  $\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{(1 - \alpha \cos \theta)^2} = \frac{2\pi}{(1 - \alpha^2)^{3/2}},$  also auch:

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{(p^2 + r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta)^2} = \frac{2\pi(p^2 + r^2 + r'^2)}{[(p^2 + r^2 + r'^2)^2 - 4r^2 r'^2]^{3/2}},$$

und folglich:

$$dW = 2e T^4 p^2 ds' \int_0^R \frac{(p^2 + r^2 + r'^2) r dr}{[(p^2 + r^2 + r'^2)^2 - 4r^2 r'^2]^{3/2}}.$$

Um den Werth dieser Integrals zu finden, bemerken wir zuerst, dass:

$(p^2 + r^2 + r'^2)^2 - 4r^2 r'^2 = (r^2 - r'^2 + p^2)^2 + 4p^2 r'^2$   
ist, und setzen:  $z = r^2 - r'^2 + p^2,$  dann wird:

$$dW = e T^4 p^2 ds' \int \frac{(z + 2r'^2) dz}{(z^2 + 4p^2 r'^2)^{3/2}}, \quad \text{oder:}$$

$$dW = \frac{1}{2} e T^4 ds' \left[ 1 + \frac{R^2 - r'^2 - p^2}{\sqrt{(R^2 - r'^2 + p^2)^2 + 4p^2 r'^2}} \right].$$

Setzen wir nun:  $ds' = r' dr' d\theta',$

dann findet man ohne Mühe:

$$(16) \quad W = \pi e T^4 (R^2 - \frac{1}{2} p \sqrt{p^2 + 4R^2} + \frac{1}{2} p^2).$$

Sind  $L$  und  $M$  einander sehr nahe, so wird:

$$W = \pi e T^4 R^2 \left(1 - \frac{p}{R}\right),$$

ist ihr Abstand  $p$  dagegen sehr gross im Vergleich mit  $R$ , so erhält man:

$$W = \pi e T^4 \cdot \frac{R^4}{p^3}.$$

Zur Berechnung von  $W$  dient die Substitution:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{2R}{p}.$$

$W$  nimmt dadurch die einfache Form:

$$W = \pi e T^4 R^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\psi}{2} \text{ an.}$$

Es sei nun wieder  $L$  die ausstrahlende Kreisfläche,  $N$  eine mit  $L$  parallele unendliche Fläche, deren Absorptionsvermögen gleich  $a'$  sei, während das Absorptionsvermögen von  $L$  gleich  $a$  ist. Von  $L$  strahle eine Wärmemenge  $\pi e T^4 R^2$  aus, es wird ein Theil davon durch  $N$  absorbirt, das Uebrige wird zurückgeworfen, und ein Theil davon trifft wieder auf  $L$ . Denken wir uns, dass die Wärme sowohl von  $L$  wie von  $N$  regelmässig zurückgeworfen wird, so lässt sich die zu  $L$  zurückkehrende Wärme in folgender Weise berechnen. Wenn  $L_1$  das Spiegelbild von  $L$  in  $N$  ist, so geschieht die Zurückwerfung von  $N$ , als ob  $L_1$  ein Emissionsvermögen  $e(1 - a')$  besässe, und es sendet somit  $L$  die Wärme:

$$w_1 = \pi e (1 - a') T^4 R^2 \varphi(d),$$

wenn:

$$\varphi(d) = 1 - 2 \frac{d}{R} \sqrt{1 + \frac{d^2}{R^2}} - 2 \frac{d^2}{R^2}$$

ist, und  $d$  den Abstand zwischen  $L$  und  $N$  bezeichnet. Davon absorbirt  $L$  die Menge  $w_1 a$ , das Uebrige wird zurückgeworfen, und man kann annehmen, dass diese Wärme von dem Spiegelbilde von  $L$ , in  $L$  ausginge. Wird dieses Spiegel-

bild  $L_2$  genannt, so muss man  $L_2$  ein Emissionsvermögen  $e(1-a)(1-a')$  ertheilt denken.  $L_2$  spiegelt sich wieder in  $N$ , und es sei  $L_3$  das neue Spiegelbild, dessen Emissionsvermögen gleich  $e(1-a)(1-a'^2)$  zu setzen ist.  $L_3$  sendet eine Wärmemenge  $w_2$  nach  $L$ , und es ist:

$$w_2 = \pi e (1-a)(1-a'^2) T^4 R^2 \varphi(2d).$$

Davon absorbirt  $L$  die Menge  $w_2 a$ . Verfährt man wieder auf diese Weise, so findet man die Ausstrahlung von  $L$  gleich:

$$l = \pi e T^4 R^2 - a(w_1 + w_2 + \dots),$$

$$l = \pi e T^4 R^2 [1 - a(1-a')(\varphi_1 + (1-a)(1-a')\varphi_2 + (1-a)^2(1-a')^2\varphi_3 + \dots)],$$

wenn  $\varphi_1, \varphi_2$  u. s. w. für  $\varphi(d), \varphi(2d)$  u. s. w. gesetzt werden. Ist die Temperatur von  $N$  gleich  $T'$ , und bemerken wir, dass  $e = Aa$  ist, so wird der Wärmeverlust von  $L$  in der Zeiteinheit gleich:

$$(17) S = \pi A a (T^4 - T'^4) R^2 [1 - a(1-a')(\varphi_1 + (1-a)(1-a')\varphi_2 + \dots)]$$

Bei meiner Versuchsanordnung war  $R = 6,55$ ,  $d = 0,55$  cm, für diese Fälle finden sich die Werthe von  $\varphi(0), \varphi(d) \dots \varphi(nd)$  in der folgenden Tabelle I für  $n = 0$  bis  $n = 24$ .

Tabelle I.

$n$	$\varphi$	$n$	$\varphi$	$n$	$\varphi$	$n$	$\varphi$	$n$	$\varphi$
0	1,000	5	0,442	10	0,217	15	0,122	20	0,076
1	0,846	6	0,380	11	0,191	16	0,110	21	0,070
2	0,716	7	0,328	12	0,170	17	0,100	22	0,064
3	0,607	8	0,284	13	0,151	18	0,091	23	0,059
4	0,518	9	0,248	14	0,135	19	0,083	24	0,055

In dem hier zu betrachtenden Falle hängt die Ausstrahlung von der Grösse:

$$(18) \left\{ \begin{aligned} f(a, a') &= a[1 - a(1-a')(\varphi_1 + (1-a)(1-a')\varphi_2 \\ &\quad + (1-a)^2(1-a')^2\varphi_3 \dots)] \end{aligned} \right.$$

ab, ich habe deshalb noch diese Function berechnet für verschiedene Werthe von  $a$  und  $a'$ . Die Resultate sind in Tab. II mitgetheilt. In der ersten horizontalen Reihe stehen die Werthe von  $a$ , in der ersten verticalen Reihe die von  $a'$ .

Tabelle II.

		$\alpha$									
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$a$	0,0	0,063	0,093	0,112	0,123	0,132	0,139	0,145	0,149	0,152	0,154
	0,1	75	121	159	175	192	206	216	225	233	239
	0,2	82	141	184	217	244	266	284	299	312	323
	0,3	87	155	209	258	290	320	347	370	390	408
	0,4	91	166	229	283	330	371	407	439	467	492
	0,5	93	174	246	309	366	417	463	505	543	577
	0,6	95	181	260	332	398	459	515	568	616	662
	0,7	97	187	272	352	427	498	566	629	689	746
	0,8	98	192	283	370	454	535	613	688	760	831
	0,9	99	196	292	386	478	568	657	745	831	915
	1,0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1,000

§ 4. Zur Bestimmung der Ausstrahlung diente eine versilberte Kupferplatte, deren:

Radius  $R$  . . . . . = 6,55 cm

Dicke  $\delta$  . . . . . = 0,90 "

Gewicht  $P$  . . . . . = 992,2 g

Specifische Wärme  $C$  = 0,0917

war. Um die Temperatur zu messen, war im Rande ein Loch gemacht, in welches ein Thermometer hineingesteckt werden konnte. Diese Platte wurde bis auf 60° erwärmt und dann unter verschiedenen Umständen abgekühlt. Die Abkühlung geschah theils in einem grossen 54 cm langen und 24 cm weiten Behälter, der in einem grossen Wasserbade lag, theils in dem einen oder anderen von zwei genau gleichen innen versilberten Messingbehältern von cylindrischer Form von 2,00 cm Höhe und 20 cm im Durchmesser. Beide waren von fließendem Wasser umgeben. Wir nennen diese Behälter der Reihe nach Nr. I, II und III. Nr. I war innen mittelst Kienruss geschwärzt, II war innen mit Kienrussfirniss ganz gleichförmig überzogen, von III war nur die cylindrische Fläche geschwärzt. Die Platte war zuerst mit demselben Firniss wie II und in derselben Dicke überzogen.

Es wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit der „schwarzen“ Platte im Behälter I beobachtet und mit  $W_2$  bezeichnet; dann wurde sie in den Apparat II hineingebracht,



auf drei Glasstücke von der Dicke  $d = 0,55$  cm gelegt, und die Abkühlungsgeschwindigkeit  $W_{22}$  gefunden. Endlich wurde in derselben Weise die Abkühlungsgeschwindigkeit  $W_{21}$  im Apparat III gefunden.

Nun wird die Platte vom Firniss befreit, die Versuche werden in derselben Ordnung wiederholt, und dadurch die neuen Abkühlungsgeschwindigkeiten  $W_1$ ,  $W_{12}$  und  $W_{11}$  gefunden. Die Resultate dieser Messungen sind in der folgenden Tabelle III enthalten. Es bezeichnet  $u'$  die Temperatur der Behälter,  $T - T'$  die Differenz zwischen der absoluten Temperatur der Platte und der des Behälters. Die Resultate beziehen sich auf die Minute als Zeiteinheit.

Tabelle III.

$T - T'$	$W_2$	$W_1$	$W_{22}$	$W_{21}$	$W_{12}$	$W_{11}$
15°	0,644	0,365	0,681	0,474	0,416	0,421
20	0,891	0,519	0,913	0,633	0,573	0,568
25	1,153	0,683	1,177	0,815	0,729	0,718
30	1,435	0,845	1,415	0,988	0,884	0,882
35	1,723	1,023	1,677	1,170	1,040	1,032
$u'$	11°	11°	10,5°	10°	9°	10°

Betrachten wir zuerst die Abkühlungsgeschwindigkeiten  $W_2$  und  $W_1$ . Sie rühren theils von Leitung, theils von Strahlung her, und es ist für die schwarze Platte:

$$PCW_2 = Y + A(2\pi\delta R a_1 + 2\pi R^2 a_2)(T^4 - T'^4),$$

für die blanke:

$$PCW_1 = Y + A a_1 (2\pi\delta R + 2\pi R^2) T^4 - T'^4,$$

wenn  $Y$  die Ableitung zur Luft ist,  $a_1$  das Absorptionsvermögen der blanken,  $a_2$  das der schwarzen Platte. Zu beachten ist, dass die krumme Fläche der Platte immer blank war. Wir setzen nun:

$$PCY' = Y + 2\pi\delta R A a_1 (T^4 - T'^4),$$

$$PCS_2 = 2\pi R^2 A a_2 (T^4 - T'^4),$$

und:

$$PCS_1 = 2\pi R^2 A a_1 (T^4 - T'^4),$$

dadurch sind:

$$(19) \quad W_2 = Y' + S_2, \quad W_1 = Y' + S_1.$$

Setzen wir  $a_2 = 0,911$ ,  $a_1 = 0,051$  und

$$(20) \quad \frac{2\pi R^2 A}{PC} = 2,14 \cdot 10^{-10},$$

so lässt sich  $S_1$  und  $S_2$  berechnen, und aus (19) finden wir dann zwei Werthe von  $V'$ , die, wie man unten Tabelle IV sieht, annähernd gleich sind.

Tabelle IV.

$T - T'$	$W_2 - S_2$	$W_1 - S_1$	Mittel
15°	0,357	0,349	0,353
20	0,498	0,497	0,498
25	0,648	0,655	0,652
30	0,814	0,810	0,812
35	0,979	0,981	0,980

Wird das Absorptionsvermögen des Apparates II gleich dem der schwarzen Platte, also gleich  $a_2 = 0,911$  gesetzt, und nennen wir das Absorptionsvermögen des Apparates III  $\alpha$ , und setzen  $\alpha = 0,069$ , so haben wir:

$$\begin{aligned} PCW_{22} &= X + [2\pi\delta R a_1 + 2\pi R^2 f(a_2, a_2)] A(T^4 - T'^4), \\ PCW_{21} &= X + [2\pi\delta R a_1 + 2\pi R^2 f(a_2, \alpha)] A(T^4 - T'^4), \\ PCW_{12} &= X + [2\pi\delta R a_1 + 2\pi R^2 f(a_1, a_2)] A(T^4 - T'^4), \\ PCW_{11} &= X + [2\pi\delta R a_1 + 2\pi R^2 f(a_1, \alpha)] A(T^4 - T'^4), \end{aligned}$$

wenn die Function  $f$  wie in (18) bestimmt ist. Durch diese Definition findet man, dass:

$$(21) \quad \begin{cases} f(a_2, a_2) = f(0,911, 0,911) = 0,849, \\ f(a_2, \alpha) = f(0,911, 0,069) = 0,209, \\ f(a_1, a_2) = f(0,051, 0,911) = 0,050, \\ f(a_1, \alpha) = f(0,051, 0,069) = 0,044. \end{cases}$$

Wir setzen:

$$(21_a) \quad \begin{cases} PCX' = X + 2\pi\delta R a_1 A(T^4 - T'^4), \\ PCS_{22} = 2\pi R^2 f(a_2, a_2) A(T^4 - T'^4), \\ PCS_{21} = 2\pi R^2 f(a_2, \alpha) A(T^4 - T'^4) \end{cases} \quad \text{und:}$$

u. s. w. Dann wird:

$$(22) \quad W_{22} = X' + S_{22}, \quad W_{21} = X' + S_{21} \quad \text{u. s. w.}$$

Benutzen wir nun, wie früher:

$$\frac{2\pi R^2 A}{PC} = 2,14 \cdot 10^{-10},$$

so finden wir mittelst (21) die Werthe von  $S_{22}$ ,  $S_{21}$  u. s. w. und bestimmen dadurch die Werthe von  $X'$ , die bei demselben  $\theta$  gleich ausfallen müssen. Dass dies wirklich stattfand, zeigt die Tabelle V.

Tabelle V.

$T - T'$	$W_{22} - S_{22}$	$W_{21} - S_{21}$	$W_{12} - S_{12}$	$W_{11} - S_{11}$	Mittel
15°	0,418	0,408	0,400	0,407	0,407
20	0,547	0,543	0,551	0,549	0,548
25	0,706	0,699	0,701	0,694	0,700
30	0,847	0,846	0,850	0,852	0,849
35	0,984	0,999	0,999	0,996	0,995

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist somit eine genügende, und die angenommenen Werthe der Absorptionsvermögen sind insoweit als die richtigen zu betrachten. Dass das Absorptionsvermögen von der versilberten Platte und dem versilberten Behälter II verschieden ausfallen, resp. gleich 0,051 und 0,69, ist leicht erklärlich. Der Behälter II war unmittelbar vor dem Versuche matt versilbert worden, die Platte dagegen war zwar auch ursprünglich matt versilbert, hatte aber während mehr als einem Jahre zu verschiedenen Versuchen gedient und war durch oftmalige Reinigung und Reibung mit Tripel fast spiegelblank geworden.

§ 5. Aus (20) können wir  $A$  berechnen. Setzt man:

$$(23) \quad A = 0,723 \cdot 10^{-10},$$

wo die Einheit der Zeit die Minute ist, wählen wir, wie es jetzt gebräuchlicher ist, die Secunde zur Einheit, so wird das Emissionsvermögen einer absolut schwarzen Fläche gleich:

$$(24) \quad A' = 1,21 \cdot 10^{-12}.$$

Es strahlt also z. B. eine absolut schwarze Fläche bei der Temperatur  $100^\circ$  von jedem Quadratcentimeter nach einer Umgebung von  $0^\circ$  in der Secunde eine Wärmemenge:

$$(25) \quad A' (373^4 - 273^4) = 0,0167.$$

Bekanntlich hat Lehnepach<sup>1)</sup> die Ausstrahlung des Glases gleich 0,0153 gefunden, woraus sich das Absorptionsvermögen des Glases gleich:

$$a = \frac{0,0153}{0,0167} = 0,917$$

ergibt. Da Lehnepach dasselbe Resultat erhielt, wenn das Glas geschwärzt wurde, so muss das Ausstrahlungsvermögen in beiden Fällen gleich gewesen sein. Bei meinen Versuchen war das Emissionsvermögen der geschwärzten Platte gleich 0,911, eine Zahl, die nur wenig von 0,917 verschieden ist.

Grätz<sup>2)</sup> findet das Emissionsvermögen des Glases gleich:

$$e = 1,0846 \cdot 10^{-12},$$

folglich:

$$a = \frac{e}{A} = 0,897,$$

also fast dasselbe Resultat wie früher. Auch findet Leslie<sup>3)</sup> das Emissionsvermögen des Glases gleich 0,90, wenn das des Russes gleich 1,00 ist. Es stimmen somit diese auf sehr verschiedenen Wegen gefundenen Resultate gut miteinander.

Durch Discussion verschiedener Beobachtungen findet Stefan<sup>4)</sup> die Ausstrahlung von einer schwarzen Fläche von der Temperatur 100° in einem Raume von 0° ungefähr gleich 1,00 in der Minute, sie wird somit, wenn die Secunde als Einheit genommen wird, gleich 0,0167, was genau mit dem Resultate von (25) übereinstimmt.

§ 6. Nachdem diese Versuche abgeschlossen waren, wurde die Platte mit Rosanilinchlorhydrat belegt. Ich stellte die Platte horizontal, goss 2 ccm von einer Lösung desselben in Weingeist darauf und liess sie trocknen. Dieselbe Operation wurde nachher mit der anderen Seite vorgenommen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde dann in derselben Weise wie früher in den drei Apparaten I, II und III bestimmt. Die erhaltenen Werthe finden sich in der Tabelle VI.

1) Lehnepach, Pogg. Ann. 151. p. 108. 1874.

2) Grätz, Wied. Ann. 11. p. 930. 1880.

3) Leslie, Inquiry into the Nature of heat, London 1804.

4) Stefan, Wien. Ber. 79. p. 417. 1879.

Tabelle VI.

$T - T'$	$W_2$	$S_2$	$W_{22}$	$S_{22}$	$W_{21}$	$S_{21}$
15°	0,511	0,158	"	"	0,450	0,043
20	0,711	0,213	0,759	0,211	0,614	0,066
25	"	"	0,978	0,273	0,787	0,087
30	1,183	0,371	1,181	0,332	0,955	0,106
35	1,413	0,433	1,413	0,418	"	"
"	10,5°	—	9°	—	10°	—

Mittelst der in den Tabellen IV und V gegebenen Werthe von dem von der Ableitung herrührenden Theile der Abkühlung sind die mit  $S_2$ ,  $S_{22}$  und  $S_{21}$  überschriebenen Columnen berechnet, und diese enthalten somit die nur von der Strahlung herrührende Abkühlung. Nennen wir das Absorptionsvermögen der Platte  $x$ , so ist:

$$PCS_2 = 2\pi R^2 A x (T^4 - T'^4),$$

$$PCS_{22} = 2\pi R^2 A f(x, 0,911) (T^4 - T'^4),$$

$$PCS_{21} = 2\pi R^2 A f(x, 0,069) (T^4 - T'^4).$$

Zugleich ist nach (20):

$$PC. 2,14. 10^{-10} = 2\pi R^2 A,$$

und wir finden dadurch:

$$x = 0,524, \quad f(x, 0,911) = 0,504, \quad f(x, 0,069) = 0,153.$$

Die zwei letzten Grössen können auch berechnet werden, da  $x$  bekannt ist, und es wird:

$$f(x, 0,911) = 0,505, \quad f(x, 0,071) = 0,179.$$

Es stimmt dies zwar nicht vollständig mit den direct beobachteten Werthen, doch betrachte ich dies nicht als einen Beweis gegen die Richtigkeit der gefundenen Resultate. Es wird nämlich die Grösse  $S_{21}$ , die der Bestimmung von  $f(x, 0,069)$  zu Grunde liegt, durch Subtraction von  $W_{21}$  und  $Y'$  gefunden, und ein Fehler von 1 Proc. in  $W_{21}$  bringt einen Fehler von 10 Proc. in den Werthen von  $S_{21}$  hervor.

§ 7. Wir betrachten nun die Ableitung der Wärme durch die Luft. Für den grossen Behälter I haben wir nach (19), wenn der Theil der Abkühlungsgeschwindigkeit, der von der Leitung herrührt, mit  $L$  bezeichnet wird:

$$L = \frac{Y}{PC} = Y' - \frac{2\pi R^2}{PC} A a' (T^4 - T'^4).$$

Dadurch erhalten wir:

$\theta =$	15°	20°	25°	30°	35°	
$L =$	0,351	0,495	0,648	0,807	0,974	und
$\frac{L}{\theta^{1,2}} =$	0,01362	0,01360	0,01362	0,01363	0,01367.	

Es ist, wenn  $\theta = T - T'$  ist, die Constanz von  $L/\theta^{1,2}$  in guter Uebereinstimmung mit den bekannten Untersuchungen über der äusseren Wärmeleitung von Dulong und Petit. Nennen wir  $f$  die von der Flächeneinheit (1 qcm) in der Secunde abgeleitete Wärme, wenn die Differenz der Temperaturen der Platte und des Behälters 1° ist, so haben wir:

$$PCL = 60 \cdot (2\pi R^2 + 2\pi R\delta) f \theta^{1,2},$$

was:

$$f = 0,000\,0675$$

ergibt.

Ich bemerke noch, dass ich in meiner Abhandlung über Wärmeleitung<sup>2)</sup> gefunden habe, dass:

$$\frac{f}{K} = 1,43$$

sei, wenn  $K$  das Wärmeleitungsvermögen der Luft ist. Nehmen wir nun nach Grätz<sup>3)</sup>

$$K = 0,000\,048\,38$$

an, dann wird:

$$f = 0,000\,069,$$

was mit dem oben gefundenen Werthe von  $f$  gut übereinstimmt und somit die Richtigkeit der schon damals von mir gefundenen Temperaturabhängigkeit von  $K$  bestätigt. Bekanntlich ist ja auch Grätz auf ganz andere Weise zu demselben Resultate gelangt.

In den Apparaten II und III findet die Abkühlung unter wesentlich anderen Bedingungen statt. Die Wärmeleitung lässt sich mittelst der Formel (21<sub>a</sub>):

$$PCX' = X + 2\pi\delta Ra_1 A(T^4 - T'^4)$$

und der in der Tabelle V enthaltenen Resultate berechnen.

1) L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 588. 1881.

2) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 29. 1881.

3) Grätz, Wied. Ann. 14. p. 245. 1881.

In der Tabelle VII sind die Resultate dieser Berechnung mitgetheilt.

Tabelle VII.

$T - T'$	$L'$	$L''$	$m$
15°	0,405	0,363	0,0242
20	0,545	0,485	0,0243
25	0,696	0,618	0,0247
30	0,844	0,746	0,0249
35	0,989	0,871	0,0249

Hier bezeichnet  $L'$  die Grösse  $X/PC$ , d. h. den von der Wärmeleitung herrührenden Theil der Abkühlungsgeschwindigkeit;  $L''$  den von der Leitung zwischen den ebenen Flächen der Platte und dem Apparate herrührenden Theil derselben. Endlich ist  $m$  gleich  $L''/(T - T')$ . Diese Grösse ist nicht constant, sie wächst aber sehr langsam mit der Temperatur und zeigt, dass das Wärmeleitungsvermögen sich ungefähr proportional  $(1 + 0,0029 T)$  erweist. Aus  $m$  lässt sich wieder das Leitungsvermögen der Luft für Wärme berechnen, und es wird gefunden:

$$K = 0,000\,071.$$

Dies stimmt gar nicht mit früheren Beobachtungen, doch war dies auch nicht zu erwarten, weil Luftströmungen hier gar nicht zu vermeiden waren, welche namentlich in dem oberen Theile des Apparates stark hervortreten müssen, weil hier die wärmere Luft unten ist. Das gleiche habe ich auch durch Versuche mit der Leitungssäule<sup>1)</sup> beobachtet. Dasselbe ist gewiss die Ursache der grossen Differenz zwischen den von Stefan auf der einen und den von Kundt, Warburg und Grätz auf der anderen Seite gefundenen Werthe von  $K$ .

1) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 33. 1881.

### III. Ueber Lockyer's Dissociationstheorie; von Hermann W. Vogel.

(Aus den Sitzungsber. der K. preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin vom  
2. Nov. 1882 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Im Februar 1880 nahm ich Gelegenheit, auf Grund meiner Beobachtungen des Spectrums von chemisch reinem Wasserstoff die Anschauung Lockyer's zu bemängeln, dass das Calcium in sehr hoher Temperatur dissociirt werde.<sup>1)</sup> Lockyer ging u. a. davon aus, dass in den von Huggins photographirten Spectren der sogenannten weissen Sterne von den beiden Calciumlinien  $H'$  und  $H''$  nur die erste vorhanden ist, und stellte demnach die Theorie auf, dass Calcium in hoher Temperatur in zwei Körper zerfalle,  $X$  und  $Y$ , von denen der erste die Linie  $H'$ , der andere die Linie  $H''$  gebe, und dass in gedachten Sternen sich nur der erste finde. Ich führte dagegen aus, dass der Wasserstoff ausser den vier bekannten leicht sichtbaren Linien noch eine ausgezeichnete, photographisch höchst intensiv wirkende Linie besitzt, die fast mit  $H'$  Fraunhofer zusammenfällt, und dass man die von Huggins beobachtete angebliche Calciumlinie um so mehr für die fünfte Wasserstofflinie zu halten berechtigt sei, als die bereits bekannten Wasserstofflinien in den Spectren jener Sterne in ausgezeichneter Weise entwickelt sind, und auch die von Huggins beobachteten ultravioletten Sternlinien mit den von mir photographisch fixirten ultravioletten Wasserstofflinien übereinstimmen.<sup>2)</sup>

Lockyer hat indessen seine Anschauung von der Dissociation nicht aufgegeben, sondern nach neuen Beweisen für dieselbe auf spectrokopischem Wege gesucht.

Er macht darauf aufmerksam, dass u. a. im Spectrum der Sonnenflecke gewisse Eisenlinien verbreitert erscheinen, andere nicht, dass ferner manche derselben, wie  $\lambda 4918$  und  $\lambda 4919,7$  im Spectrum der Protuberanzen, welche anderweitige Eisenlinien zeigen, nicht vorkommen, wohl aber im Spectrum

1) Lockyer, Proc. Roy. Soc. 28. p. 157.

2) H. W. Vogel, a. Monatsber. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1880. p. 192.



der Flecke, dass dagegen in diesen wieder unter Umständen Eisenlinien fehlen, die jene enthalten, und er sagt darauf hin: „Somit gibt es kein Eisen in der Sonne, sondern nur seine Bestandtheile.<sup>1)</sup>“

Gegen diese Argumentation sind bereits Liveing und Dewar aufgetreten<sup>2)</sup>, indem sie nachwiesen, dass gewisse Spectrallinien eines Stoffes z. B.  $\lambda$  5210 Magnesium und verschiedene Calciumlinien nur sichtbar werden, wenn gewisse fremde Stoffe, im vorliegenden Falle Wasserstoff einerseits, Eisen andererseits gegenwärtig sind, dass somit das Fehlen gewisser Eisenlinien in den Spectren der Flecke oder Protuberanzen nicht auf eine Dissociation, sondern auf die Abwesenheit fremder Stoffe zurückzuführen sein dürfte, die eben das kräftige Auftreten jener Linien bedingen.

Nun fusst aber Lockyer noch auf eine andere Thatsache, die durch Liveing und Dewar's Versuche nicht erklärt wird, und die allerdings seiner Dissociationstheorie eine festere Stütze zu geben scheint, als die oben angeführten Facta. Er sagt<sup>3)</sup>:

„Die letzte Reihe von Beobachtungen betrifft den Grad der Bewegung der Dämpfe in den Sonnenflecken, welche bekanntlich angezeigt wird durch Aenderungen in der Brechbarkeit der Linien. Wenn alle Linien des Eisens in einem Fleck durch Eisendampf hervorgebracht wären, der sich mit einer Geschwindigkeit von 40 km in der Secunde bewegt, so wäre diese Geschwindigkeit angezeigt durch eine Aenderung der Brechbarkeit aller Linien. Wir finden aber, dass das nicht der Fall ist. Wir constatiren nicht bloß verschiedene Bewegungen, die von verschiedenen Linien angezeigt sind, sondern beobachteten in dem Grade der Bewegung dieselben Umkehrungen, wie in der Breite der Linien. Diese Thatsache erklärt sich leicht, wenn wir Dissociation an-

1) Lockyer, *Compt. rend.* **92**. p. 904. 1880.

2) Liveing u. Dewar, *Proc. Roy. Soc.* **30**. p. 93. 1880. Beibl. **4**. p. 366. 1880.

3) Ich folge hier der Wiedergabe des Lockyer'schen Aufsatzes im „Naturforscher“ vom 4. Juni 1881, um jeden Schein einer individuellen Färbung der Uebersetzung auszuschliessen.

nehmen, und ich kenne keine einfachere Art, sie zu deuten.“

Als Beispiel führt Lockyer an, dass in den Flecken am 24. December 1880, 1. und 6. Januar 1881 eine bestimmte Anzahl Eisenlinien gewunden erschien, während andere gerade blieben.

Ich glaube nun, diese Facta auf Grund zahlreicher Beobachtungen in der Absorptions-Spectralanalyse deuten zu können, ohne zu der Hypothese der Dissociation meine Zuflucht nehmen zu müssen.

Es ist bekannt, dass die Lage der Absorptionsstreifen eines Körpers sehr wesentlich von der Dispersion des Mediums abhängt, in dem er gelöst oder incorporirt ist. Oft bemerkt man, dass in stärker dispergirenden Medien die Absorptionsstreifen eines Körpers mehr nach dem Roth hin rücken.<sup>1)</sup> Hierbei tritt nun nicht selten der merkwürdige Fall ein, dass gewisse Absorptionsstreifen mit der Zunahme der Dispersion des Lösungsmittels verschoben werden, andere wieder nicht. Schon Hagenbach beobachtete, dass z. B. die Chlorophyllstreifen I, III und IV in alkoholischer Lösung mehr nach Roth hin liegen, als in ätherischer, während der Streifen II in beiden Lösungen genau die gleiche Lage zeigt (a. a. O.). Aehnliche Fälle beobachtete ich bei Uranoxydsalzen<sup>2)</sup> und bei Cobaltverbindungen.<sup>3)</sup>

Nun hat Kundt bereits darauf aufmerksam gemacht, dass für Absorptionsspectren von Gasen dieselben Regeln gelten, wie für die Absorptionsspectren flüssiger Körper (a. a. O.). Er fügt zwar hinzu: „Es bleibt nur fraglich, ob, wenn man z. B. untersalpetersaures Gas mit verschiedenen anderen durchsichtigen Gasen mischt, die Verschiebungen der Absorptionsstreifen so beträchtlich sind, dass sie bemerkt werden können.“ Dieser Zweifel betrifft aber nicht gedachte Regel, sondern nur die Möglichkeit ihrer experimentellen Prüfung.<sup>4)</sup> Es ist daher die Annahme zulässig,

1) Kundt, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 620. 1874.

2) Vogel, prakt. Spectralanalyse. Nördlingen bei Beck, p. 248.

3) Vogel, Monatber. d. Acad. d. Wiss. vom 20. Mai 1878.

4) Kundt bezweifelte früher auch die Möglichkeit des Nachweises

dass, in gleicher Weise wie bei Flüssigkeiten, beigemengte Medien auf die Stellung der Absorptionsstreifen auch bei Gasen wirken, und dass hier wie dort Verschiebungen einzelner Streifen eintreten können, während die Lage anderer ungeändert bleibt.

Wenn demnach in Sonnenflecken einzelne Eisenlinien eine Verschiebung erleiden, andere an derselben Stelle nicht, so ist nicht Bewegung der Grund, sondern die Beimischung eines fremden stark dispergirenden Gases, welches auf die verschobenen Linien wirkt, auf die anderen nicht. Es folgt daraus ferner, dass Krümmungen von Absorptionslinien der Sonnenfläche keineswegs immer als Bewegung der absorbirenden Gase in der Richtung der Beobachtungslinie gedeutet werden dürfen, sondern nur dann, wenn alle Linien eines Stoffes an der Krümmung theilnehmen.

Dass auch helle Linien leuchtender Gase unter ähnlichen Umständen „durch Beimischung eines anderen nicht leuchtenden oder ein continuirliches Spectrum gebenden Dampfes“ eine Verrückung erleiden können, hat Kundt bereits angedeutet (a. a. O. p. 620).

Berlin, im October 1882.

#### IV. *Untersuchungen über die Wärmeveränderungen an den Polplatten in einem Voltameter beim Durchgange eines electrischen Stromes;* von E. Edlund.

(Hiersu Taf. V Fig. 5–6.)

I. Im Jahre 1869 stellte ich folgende, auf theoretische Gründe basirte Sätze auf<sup>1)</sup>: Wenn ein galvanischer Strom

einer anomalen Dispersion bei Gasen und glühenden Dämpfen. Neuerdings ist ihm dieser Nachweis aber bei Natriumdämpfen geglückt. Wied. Ann. 10. p. 321. 1880.

1) Edlund, Öfversigt af Vet. Ak. Förhandl. för 1869; Pogg. Ann. 137. p. 474. 1869; Phil. Mag. (4) 38. p. 263. 1869; Ann. de chim. et de phys. (4) 18. p. 463. 1869.

einen Electromotor in derselben Richtung durchfließt, wie der vom Electromotor gebildete, so verschwindet in diesem eine Wärmemenge, die dem Product der electromotorischen Kraft mit der Stromstärke proportional ist; fließt der Strom in entgegengesetzter Richtung, so wird eine Wärmemenge producirt, die demselben Producte proportional ist. Wenn in einer geschlossenen Leitung ein Strom von einer oder mehreren electromotorischen Kräften gebildet wird, so verzehren diese Kräfte eine Wärmemenge, die gleich ist der Wärmesumme, welche infolge des Widerstandes beim Durchfluss des Stromes durch die ganze Leitungsbahn erzeugt wird. Die ganze Wärmeproduction des Stromes ist daher gleich Null, indem beim Durchfluss des Stromes durch die Leitungsbahn eine Wärmemenge erzeugt wird, die derjenigen gleich ist, welche die electromotorischen Kräfte für die Strombildung verbrauchen. Hierbei ist natürlicherweise vorausgesetzt, dass der Strom keine äussere Arbeit verrichtet. Die Wärmemenge, welche die chemischen Processe in der Säule erzeugen, steht mit der von der electromotorischen Kraft consumirten Wärme in keinem näheren Zusammenhange, daher die letztere nicht unmittelbar aus der ersteren berechnet werden kann.

Gegenüber dem allgemein angenommenen, zuerst von Sir William Thomson aufgestellten Satze, dass die Summe aller zufolge des Widerstandes beim Durchfluss des Stromes durch die ganze Leitungsbahn entwickelten Wärme der Wärmemenge gleich sei, welche durch die chemischen Processe in der Säule erzeugt wird, gelang es obengenannten Sätzen inzwischen nicht, sich geltend zu machen. Ich versuchte es daher im Jahre 1876, diese beiden Ansichten zu prüfen, indem ich sie zur Erklärung der Wärmephänomene benutzte, welche, wie man auf experimentellem Wege bereits gefunden hatte, in den Säulen wie auch in den Voltametern vorkommen.<sup>1)</sup> Als Resultat ging daraus unumstösslich hervor, dass die von mir aufgestellten Sätze nicht nur eine zufriedenstellende Erklärung des Entstehens der beobachteten

1) Edlund, Vet. Acad. Handl. 14. Nr. 9. 1876. Pogg. Ann. 159. p. 420. 1876. Phil. Mag. (5). 3. p. 428. 1877.

Phänomene geben, sondern es auch in mehreren Fällen ermöglichen, die quantitative Grösse derselben zu berechnen, wohingegen die bis dahin als richtig angesehene Ansicht den Ursprung dieser Wärmephänomene nur mit Hülfe unwahrscheinlicher und einander widersprechender Hypothesen zu erklären vermochte, ohne dass sie eine Möglichkeit gegeben hätte, die Grösse derselben zu berechnen.

Die Richtigkeit der obigen Sätze ist später noch mehrfach bekräftigt worden. Dass Wärme verschwindet, wenn der Strom den Sitz einer electromotorischen Kraft in der Richtung durchströmt, in welcher die electromotorische Kraft wirkt, Wärme aber entsteht, wenn der Strom in einer der Wirkung dieser Kraft entgegengesetzten Richtung geht, hat Braun mit seinen theoretischen Betrachtungen über die Wärmephänomene in einem Electromotor übereinstimmend gefunden.<sup>1)</sup> Ebenso hat Hoorweg gefunden, dass der eben genannte Satz mit seiner für den galvanischen Strom aufgestellten Theorie übereinstimmt, und überdies gezeigt, dass die Summe aller Wärme, welche die Electricität in einer geschlossenen galvanischen Kette erzeugt und verbraucht, gleich Null ist.<sup>2)</sup>

Auf experimentellem Wege hat Julius Thomsen acht Säulencombinationen nach der Art der Daniell'schen Kette gefunden, bei denen die durch die chemischen Processe in den Säulen hervorgerufene Wärme der Summe aller der Wärmemengen gleich ist, welche infolge des Widerstandes beim Durchfluss des Stromes durch die Leitungsbahn erzeugt wird.<sup>3)</sup> In diesen Säulen verzehren die electromotorischen Kräfte also eine Wärmemenge, die ebenso gross ist wie diejenige, welche die chemischen Processe in den Säulen erzeugen. Auch Braun hat verschiedene Säulen mit diesen Eigenschaften gefunden.<sup>4)</sup> Von den übrigen, mehr

1) Braun, Sitzungsber. d. Naturf. Ges. zu Marburg 1878. Wied. Ann. 5. p. 205. 1878.

2) Hoorweg, Wied. Ann. 9. p. 519. 1880.

3) J. Thomsen, Wied. Ann. 11. p. 246. 1880.

4) Braun, Wied. Ann. 16. p. 561. u. 17. p. 593. 1882.

als 100 verschiedenen, von Braun untersuchten Säulencombinationen aber ist die von den electromotorischen Kräften für die Strombildung verbrauchte Wärmemenge bei den meisten geringer, bei wenigen grösser als die von den chemischen Processen in derselben Zeit erzeugte.

In derartigen Combinationen ist meist nicht eine, sondern es sind zwei electromotorische Kräfte wirksam, z. B. zwischen Zink und Zinkacetat, und Blei und Bleiacetat. Die letztere Kraft ist die geringere und wirkt in einer der Wirkung der ersteren entgegengesetzten Richtung. Als Ausdruck für die Wärmemenge, welche von der resultirenden electromotorischen Kraft verzehrt wird, und welche natürlicherweise gleich ist dem Unterschiede zwischen den Wärmemengen, die einer jeden dieser Kräfte entsprechen, setzt Braun:

$$p(\text{Zn, O, Ac}_3, aq) - q(\text{Pb, O, Ac}_3, aq),$$

wo  $p$  und  $q$  Constante sind, die er, gestützt auf seine Beobachtungen, als für verschiedene Metalle und Electrolyte verschieden, doch *stets geringer als die Einheit* annimmt. Offenbar kann man, wie in der folgenden Combination der Fall ist, mit passenden Werthen für  $p$  und  $q$ , auch:

$$p(\text{Pb, O, Ac}_2, aq) - q(\text{Cu, O, Ac}_2, aq) > (\text{Pb, O, Ac}_2, aq) - (\text{Cu, O, Ac}_2, aq),$$

erhalten, sofern bei einer derartigen Combination die resultirende Kraft nicht grösser ist als diejenige, welche man erhält, wenn man  $q=0$  und  $p=1$  setzt. Selbst in den Säulen, in denen, wie in der Daniell'schen, alle chemische Wärme von den electromotorischen Kräften verzehrt wird, ist es offenbar nicht erforderlich, dass  $p$  und  $q$  der Einheit gleich sind, und Braun's Messungen deuten an, dass sie auch für diese Säule echte Brüche sind. Der Bruchtheil der chemischen Energie, welcher in Stromenergie übergeht, wird von Braun *electromotorischer Nutzeffect* benannt.

Einen directen experimentellen Beweis dafür, dass  $p$  und  $q$  stets kleiner sind als die Einheit, hat Braun inzwischen in der ersten der citirten Abhandlungen nicht geliefert. In seiner späteren Abhandlung, wo es sich nur um galvanische Elemente handelt, in denen nur ein einziger chemischer

Process stattfindet, infolge dessen  $p$  unmittelbar aus den angestellten Beobachtungen bestimmt werden kann, finden sich auch wirklich ein paar Combinationen, wo die Beobachtungen andeuten, dass  $p > 1$ , und dass die electromotorische Kraft folglich mehr Wärme consumiren sollte, als der chemische Process zu liefern vermag. Von diesen Elementen bestand das eine aus Silber, Jodsilber, Jod und Kohle, das andere aus denselben Bestandtheilen, doch mit Cadmium an Stelle des Silbers. Hier findet nur ein einziger chemischer Process statt, zwischen Jod und Silber oder Cadmium.

Im Folgenden werde ich eine Methode mittheilen, welche es ermöglicht, direct zu entscheiden, ob die von der electromotorischen Kraft verzehrte Wärmemenge grösser oder kleiner ist als die von den chemischen Processen erzeugte, ohne dass man die Grösse der letzteren aus besonderen Bestimmungen zu berechnen braucht. Dies ist unbedingt als ein Vortheil zu betrachten, da man zuweilen zweifelhaft sein kann, auf welche Weise die Berechnung eigentlich anzustellen ist. Quantitative Bestimmungen der absoluten Grösse dieser Wärmemengen gibt diese Methode jedoch nicht; sie zeigt nur, welche der beiden Wärmemengen die grössere ist.

2. Die Electrolyte befanden sich in einem innen mit Asphalt überstrichenen parallelepipedischen Holzkästchen von 100 mm Länge, 40 mm Breite und 40 mm Tiefe. Die beiden den Querschnitt des Kästchens gerade ausfüllenden, dünnen und vollkommen gleichen Polplatten wurden dicht an den Endflächen in das Kästchen eingesetzt. Das Kästchen stand auf einer horizontalen Unterlage, sodass die Flüssigkeit in demselben überall die gleiche Tiefe hatte, und der Widerstand überall gleich gross war. Wird das Kästchen mit einer neutralen gesättigten Lösung, z. B. von Kupfersulfat gefüllt, bestehen die Polplatten aus Kupfer, und wird ein Strom von der Intensität  $i$  hindurchgeleitet, so wird in der Flüssigkeit zufolge ihres Widerstandes eine Wärmemenge  $gi^2$ , wo  $g$  eine Constante ist, entwickelt. An der Anode wird Kupfersulfat gebildet und dabei eine Wärmemenge erzeugt, welche sich durch  $ki$ , wo  $k$  eine Constante



ist, ausdrücken lässt. Die Anode ist aber auch der Sitz einer electromotorischen Kraft, welche, da sie in derselben Richtung wirkt wie der Strom, eine Wärmemenge  $ei$  verbraucht, wo  $e$  die electromotorische Kraft bezeichnet. An der Kathode entsteht durch die Ausscheidung des Kupfers eine Wärmeabsorption  $-ki$ , es ist aber daselbst eine ebenso grosse electromotorische Kraft vorhanden, wie an der Anode, obschon dieselbe hier in einer dem Strome entgegengesetzten Richtung wirkt und deshalb mit  $+ei$  ausgedrückt werden muss; die Summe aller Wärmewirkungen an der Anode ist gleich  $gi^2 + ki - ei$ , an der Kathode gleich  $gi^2 - ki + ei$ .

Da zu erwarten war, dass der Unterschied zwischen  $ki$  und  $ei$  für mehrere Electrolyte sehr gering ausfallen würde, und erschwerlich mit  $gi^2$  zusammen zu beobachten wäre, so musste bei den Versuchen  $gi^2$  ganz eliminirt und der Ausschlag des Instrumentes ausschliesslich von dem Unterschiede zwischen  $ki$  und  $ei$  abhängig gemacht werden. Ausserdem durfte der Strom nur so kurze Zeit durch die Electrolyte gehen, dass die Zusammensetzung derselben in der Nähe der Polplatten sich nur wenig veränderte. Dies gelang mit Hülfe einer thermo-electrischen Säule, bestehend aus je zwei abwechselnd aneinander gelötheten Eisen- und Neusilberdrähten, Fig. 5. Auf jeder Seite liegen also drei Löthstellen zwischen Neusilber und Eisen, und eine zwischen Neusilber und Kupfer. Diese Säule wurde halbkreisförmig gebogen und so in das Kästchen gestellt, dass die Löthstellen, wie Fig. 6 zeigt, dicht an den Polplatten zu liegen kamen. Die Drähte der Thermosäule waren durch Eintauchen in schmelzendes Paraffin mit demselben überzogen. Um dann den zu dicken Ueberzug an den Enden zu beseitigen, wurde die Paraffinmasse etwas erhitzt und die Drähte mit ihren Löthstellen in dieselbe wiederholt eingetaucht. Die an die Polplatten festgelötheten Drähte  $l$  und  $l'$  wurden mit einer Batterie von fünf Bunsen'schen Elementen, und die Drähte  $k$  und  $k'$  mit einem Spiegelgalvanometer in Verbindung gesetzt, in welchem, wie bei früher beschriebenen Versuchen, die Gleichgewichtslage der Nadel von den Veränderungen der erdmagnetischen Declination unabhängig gemacht war. Nach



einer Reihe von Beobachtungen hörte das Nadelsystem auf, astatisch zu sein, sodass es von neuem magnetisirt werden musste, wobei die Empfindlichkeit des Instruments eine Veränderung erlitt, weshalb in den unten angeführten verschiedenen Beobachtungsreihen die Bedeutung der Scalentheile eine verschiedene ist. In die Batterieleitung war eine Tangentenbusssole eingeschaltet.

Um die Flüssigkeit rings um die Löthstellen, deren Temperatur beim Durchfluss des Stromes verändert wurde, zu verhindern, sich mit der übrigen Flüssigkeit zu vermischen, wurden dicht vor den thermoelectrischen Drähten dünne poröse Thonplatten in das Kästchen eingesetzt, wobei die hierdurch abgegrenzten Räume, in welche die Pole der Thermosäule eintauchten, möglichst gleich gemacht wurden. Indess war dies nicht völlig zu erreichen, und die Löthstellen wurden an beiden Polplatten nie ganz gleich stark erwärmt. Die hierdurch entstehenden Fehler konnten indess durch Wechsel der Stromesrichtung eliminirt werden.

Wenn nun der Strom durch die eine Polplatte  $A$  eingeleitet wird, so ist die Wärmeentwicklung an derselben  $gi^2 + ki - ei$ , also die Temperaturerhöhung, welche die Löthstellen dadurch erhalten,  $f(gi^2 + ki - ei)$ , wo  $f$  eine Constante ist. An der anderen Electrode  $B$  ist ebenso die Temperaturerhöhung  $f'(gi^2 - ki + ei)$ , wo  $f'$  gewöhnlich nicht vollkommen so gross ist wie  $f$ . Wenn diese Temperaturerhöhungen nicht gleich gross sind, gibt das Galvanometer einen Ausschlag  $a$ , welcher dem Unterschiede zwischen ihnen proportional ist. Man erhält also  $f(gi^2 + ki - ei) - f'(gi^2 - ki + ei) = a$ . Wird der Strom umgekehrt, sodass  $B$  den positiven Pol bildet, so erhält man einen anderen Ausschlag  $b$ , also  $f'(gi^2 + ki - ei) - f(gi^2 - ki + ei) = b$ . Hieraus folgt  $ki - ei = (a + b)/2(f + f')$ .

Wenn die Summe  $a + b$  positiv ist, so ist die Wärme, welche die chemischen Processe hervorrufen, grösser als diejenige, welche die electromotorische Kraft verzehrt; und wenn diese Summe negativ ist, so ist das Verhältniss umgekehrt.

3. Versuch 1. Concentrirte neutrale Lösung von Kupfersulfat zwischen Electroden von reinem Kupfer. Die

Lösung betrug hier, wie bei allen folgenden Versuchen, 60 ccm. Folgende Ausschläge wurden erhalten:

A positiv +33,0 34,0 38,0 Mittel +35,0

B positiv +36,0 33,0 36,0 Mittel +35,0, also  $(a + b)/2 = 35,0$ .

Die Stromstärke war  $i = \operatorname{tg} 20^\circ 35'$ . Der Strom war jedesmal während einer Zeit von zwei Minuten geschlossen.

Versuch 2. Die Stromstärke war nach Entfernung eines Rheostatenwiderstandes in der Leitung  $i = \operatorname{tg} 39^\circ 30' 1)$ :

A positiv +72,0 70,0 67,0 Mittel +69,7

B positiv +81,0 77,0 81,0 Mittel +79,7, also  $(a + b)/2 = +74,7$ .

Werden die Ausschläge  $u$  unter der Voraussetzung berechnet, dass sie gemäss der Formel  $u = 92,33 \operatorname{tg} v$  der Stromstärke proportional sind, so erhält man für die kleinere Stromstärke den Ausschlag 34,4, für die grössere den Ausschlag 76,1. Man kann demnach annehmen, dass die Ausschläge innerhalb der Grenze der Fehler der Stromstärke proportional sind.

Ein Paar andere Versuchsreihen gaben dasselbe Resultat. Die Wärmemenge, welche bei der Bildung des Kupfersulfats frei wird, ist also grösser als diejenige, welche die electromotorische Kraft zwischen Kupfer und Kupfersulfat verbraucht.

Versuch 3. Concentrirte neutrale Lösung von Zinksulfat zwischen Platten von amalgamirtem Zink.  $i = \operatorname{tg} 51^\circ 30'$ . Der Strom war für jede Beobachtung während einer Zeit von zwei Minuten geschlossen. Die Versuche wurden angestellt, nachdem das Nadelsystem des Galvanometers ummagnetisirt worden war. Die Empfindlichkeit des Instruments war dadurch geringer als vorher.

A positiv +22,0 25,0 23,0 25,5 Mittel +23,9

B positiv +22,0 24,0 22,0 24,0 Mittel +23,0, also  $(a + b)/2 = 23,45$ .

Also ist auch hier die Wärmemenge, welche bei der Bildung des Sulfats frei wird, grösser als diejenige, welche die electromotorische Kraft verbraucht.

Wie gesagt worden, verzehrt in der Daniell'schen

1) Eine Stromstärke  $i = \operatorname{tg} 45^\circ$  ist ungefähr gleich 0,04 Ampère.

Kette die electromotorische Kraft, welche dem Unterschiede der electromotorischen Kräfte zwischen Zink in Zinksulfat und Kupfer in Kupfersulfat gleich ist, eine ebenso grosse Wärmemenge, wie die chemischen Processe produciren. Da nun, den beiden ersten Versuchsreihen gemäss, die electromotorische Kraft zwischen Kupfer und Kupfersulfat eine kleinere Quantität Wärme verbraucht, als bei der Bildung des Kupfersulfats entsteht, so muss auch die electromotorische Kraft zwischen Zink und Zinksulfat eine kleinere Quantität Wärme verbrauchen, als bei der Bildung des zuletzt genannten Salzes entsteht, denn nur auf diese Weise wird eine Uebereinstimmung mit dem erreicht, was uns die Erfahrung hinsichtlich der Daniell'schen Säule bereits gelehrt hat.

Versuch 4. Concentrirte neutrale Lösung von Silbersulfat zwischen Electroden von reinem Silber. Der Strom war für jede Beobachtung drei Minuten geschlossen. Die Lösung leitet schlecht, sodass sich die Stromstärke von fünf Bunsen'schen Elementen nur auf  $5^{\circ} 30'$  belief. Folgende Ausschläge wurden beobachtet:

A positiv	-4,0	2,2	3,0	2,2	Mittel	-2,85
B positiv	-4,6	3,9	2,0	2,3	Mittel	-3,05, also $(a+b)/2 = -2,95$ .

Hier wurde also der negative Pol mehr erwärmt, als der positive, woraus folgt, dass die electromotorische Kraft zwischen Silber und Silbersulfat für die Strombildung mehr Wärme verbraucht, als bei der Bildung des Silbersulfats frei wird.

Versuch 5. Am folgenden Tage wurde mit derselben Lösung ein neuer Versuch gemacht und dazu funfzehn Bunsen'sche Elemente angewendet. Die Stromstärke wurde gleich  $19^{\circ} 33'$  erhalten. Der Strom war für jede Beobachtung eine Zeit von drei Minuten geschlossen. Folgende Ausschläge wurden erhalten:

A positiv	-11,0	6,0	Mittel	-8,5
B positiv	-10,0	9,5	Mittel	-9,75, also $(a+b)/2 = -9,12$ .

Diese Reihe gab also dasselbe Resultat wie die frühere.

Versuch 6. Eine neu dargestellte, concentrirte, neutrale Lösung von Silbersulfat.  $i = \operatorname{tg} 9^\circ$ . Zeit der Stromschliessung je 1,5 Minuten. Folgende Ausschläge wurden erhalten:

*A* positiv -7,5 5,0 5,5 7,0 7,0 Mittel -6,40  
*B* positiv -2,0 4,2 9,5 4,5 3,5 Mittel -4,74, also  $(a+b)/2 = -5,57$ .

Diese Reihe bestätigt also das Resultat der beiden vorhergehenden Reihen, nämlich, dass die electromotorische Kraft eine grössere Wärmemenge verbraucht, als der chemische Process zu liefern vermag.

Versuch 7. Neutrale Lösung von Silbernitrat zwischen Platten von reinem Silber. Die Lösung enthielt 85 g Salz auf 0,5 l destillirtes Wasser. Die Stromstärke war  $i = \operatorname{tg} 47^\circ 35'$ . Der Strom war je zwei Minuten geschlossen. Folgende Ausschläge wurden erhalten:

*A* positiv -17,5 19,0 16,0 21,0 21,0 Mittel -18,9  
*B* positiv -18,0 20,0 20,0 14,0 21,0 Mittel -18,6, also  $(a+b)/2 = -18,75$ .

Ohne dass irgend eine andere Veränderung vorgenommen worden, wurde nur ein Rheostatenwiderstand in die Leitung eingeschaltet, sodass nun die Stromstärke  $i = \operatorname{tg} 29^\circ 34'$  wurde, worauf folgende Ausschläge erhalten wurden:

*A* positiv -11,0 10,0 10,2 12,4 9,0 Mittel -10,52  
*B* positiv -7,5 7,5 7,0 7,8 7,5 Mittel -7,48, also  $(a+b)/2 = -9,0$ .

Die Lösung von Silbernitrat gibt also dasselbe Resultat wie Silbersulfat.

Die Ausschläge zeigen sich auch hier innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler den Stromstärken proportional, denn  $\frac{\operatorname{tg} 47^\circ 35'}{\operatorname{tg} 29^\circ 34'} = 1,93$  und  $\frac{18,75}{9,0} = 2,08$ .

Versuch 8. Eine vollständig concentrirte Lösung von Silbernitrat. Der Strom war drei Minuten geschlossen. Die Stromstärke  $i = \operatorname{tg} 44^\circ 36'$ .

*A* positiv -7,0 7,0 7,3 8,1 Mittel -7,35  
*B* positiv -6,5 7,0 6,0 6,2 Mittel -6,43, also  $(a+b)/2 = -6,89$ .

Diese Lösung gab also dasselbe Resultat wie die verdünnte. Dass die Ausschläge relativ gering waren, hatte

offenbar seinen Grund darin, dass das Galvanometer bei diesem Versuche weniger empfindlich war als bei den früheren.

Versuch 9. Concentrirte Lösung von Kupferacetat zwischen Platten von reinem Kupfer. Der Strom war zwei Minuten geschlossen, und die Stromstärke  $i = \text{tg } 8^\circ 52'$ .

A positiv +10,5 14,5 18,0 12,0 Mittel +13,8

B positiv +10,0 11,0 10,0 9,0 Mittel +19,0 also  $(a+b)/2 = +11,9$ .

Das Kupferacetat verhält sich also wie das Kupfersulfat, d. h. die electromotorische Kraft zwischen Kupfer und Kupferacetat consumirt weniger Wärme als bei der Bildung des Kupfersalzes frei wird.

Versuch 10. Concentrirte Lösung von Cadmiumacetat zwischen Polplatten von reinem Cadmium. Der Strom war je zwei Minuten geschlossen, und die Stromstärke  $i = \text{tg } 21^\circ$ .

A positiv +20,5 17,0 17,0 Mittel +18,2

B positiv +24,5 21,0 23,0 Mittel +22,8 also  $(a+b)/2 = +20,5$ .

Das Resultat war also dasselbe wie für Kupfersulfat und Kupferacetat.

Versuch 11. Concentrirte Lösung von Bleiacetat zwischen Polplatten von reinem Blei. Die Schlusszeit des Stromes war zwei Minuten, und die Intensität desselben  $i = \text{tg } 17^\circ 25'$ .

A positiv +4,0 3,0 8,0 3,5 Mittel +4,6

B positiv +4,0 1,0 0,0 2,0 Mittel +1,8 also  $(a+b)/2 = +3,2$ .

Die electromotorische Kraft zwischen Blei und einer Lösung von Bleiacetat verbraucht für die Strombildung folglich weniger Wärme, als bei der Bildung des Bleiacetats erzeugt wird.

Wenn die electromotorische Kraft zwischen Blei und Bleiacetat geringer ist, als der chemischen Verbindungswärme des Bleiacetats entspricht, so muss auch, wie Braun<sup>1)</sup> bewiesen hat, die electromotorische Kraft zwischen Kupfer und Kupfersulfat so wie zwischen Zink und Zinksulfat geringer sein, als der chemischen Verbindungswärme der entsprechen-

1) Braun, Wied. Ann. 16. p. 584. 1882.

den Salze entspricht. Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung ist durch obenstehende Beobachtungen dargethan.

Versuch 12. Concentrirte neutrale Lösung von Silberacetat zwischen Polplatten von reinem Silber. Der Strom war je vier Minuten geschlossen und die Stärke desselben  $i = \text{tg } 29^\circ 43'$ .

$A$  positiv  $-8,6$   $8,0$   $9,0$   $8,5$  Mittel  $-8,53$   
 $B$  positiv  $-4,5$   $5,4$   $4,2$   $5,0$  Mittel  $-4,78$  also  $(a + b)/2 = -6,66$ .

Die electromotorische Kraft zwischen Silber und Silberacetat verzehrt also, ebenso wie bei den anderen untersuchten Silbersalzen, mehr Wärme, als von dem chemischen Processe freigemacht wird.

Nach Hittorf ist man nicht berechtigt, anzunehmen, dass sich bei den obigen Versuchen ausser Silber auch Wasserstoffgas am negativen Pol ausscheidet.<sup>1)</sup> Es kann also infolge der Zersetzung des Wassers keine wahrnehmbare Polarisation stattfinden. Aber auch dann, wenn der Strom nicht nur das Silbersalz, sondern auch das Wasser zum Theil zersetzte, sodass eine grössere oder kleinere Polarisation entstände, verlieren obige Versuche gleichwohl nichts an ihrer Beweiskraft. In diesem Falle ist die an der Anode stattfindende chemische Wärmeproduction dem Wärmeverbrauch an der Kathode nicht länger gleich; ebenso sind die electromotorischen Kräfte an den beiden Polen nicht länger gleich gross. Wenn die Wärmeproduction an der Anode, wie oben, mit  $gi^2 + ki - ei$  ausgedrückt wird, so muss die Wärmeproduction an der Kathode mit  $gi^2 - k'i + e'i$ , wo  $k'$  und  $e'$  andere Werthe haben als  $k$  und  $e$ , bezeichnet werden. Hieraus erhält man auf dieselbe Weise wie bisher für die Silbersalze  $(k + k')i - (e + e')i = -(a + b)/(f + f')$ , das heisst, die electromotorischen Kräfte verbrauchen eine grössere Wärmemenge, als die chemischen Processe hervorbringen.

Bei seiner späteren Untersuchung hat Braun zwei Combinationen (Silber, Jod und Kohle und Cadmium, Jod und Kohle) gefunden, bei denen die electromotorische Kraft grösser

1) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 207. 1853.

war, als der Verbindungswärme der chemischen Processe entsprach, was seiner Meinung nach darauf hindeutet, dass die Verbindungswärme zwischen Silber und Jod und zwischen Cadmium und Jod berechnet werden muss, als befände sich das Jod in gasförmigem Zustande. Bei einer solchen Berechnungsweise fällt die chemische Verbindungswärme höher aus, als den electromotorischen Kräften entspricht. Durch diese Annahme würden also diese Combinationen von den übrigen von ihm untersuchten keine Ausnahme machen. Da es aber schwer, wenn nicht gar unmöglich sein dürfte, für die angeführte Berechnungsweise einen triftigen Grund zu finden, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sich die fraglichen Combinationen wie die oben angeführten Silbersalze verhalten und eine Ausnahme von den übrigen bilden.

Die Wärmemenge, welche die electromotorische Kraft für die Strombildung über die Wärme hinaus nöthig hat, welche die chemischen Processe liefern, wird den umgebenden Körpern entnommen, wodurch die Temperatur dieser Körper erniedrigt wird. Wenn sich die Temperatur dieser Körper auf dem absoluten Nullpunkte befände, und sie daher ausser Stande wären, Wärme abzugeben, so dürfte die electromotorische Kraft geringer ausfallen, als es bei einer höheren Temperatur der Fall ist. Die ganze Wirksamkeit der electromotorischen Kräfte scheint also in nichts anderem zu bestehen, als dass sie die oscillatorische Bewegung des Aethers in eine translatorische verwandeln.

Stockholm, den 30. December 1882.



V. *Electrische Untersuchungen;*  
*von Carl Fromme.*

3. Abhandlung.

Versuche zur Kenntniss der Wasserstoff-Condensation und -Absorption durch Platin und Palladium. Zusammenfassung und Erklärung der in der ersten und zweiten Abhandlung enthaltenen Resultate.

Als ich mich nach einer Erklärung für die Erscheinungen umsah, welche ich bei den beiden Elementen beobachtet hatte, in denen Platin den positiven Pol in Chromsäurelösung oder in Salpetersäure bildete, vermuthete ich, dass die Eigenschaft, welche man vom Platin seit längerer Zeit kennt, den Wasserstoff auf seiner Oberfläche zu condensiren und in sein Inneres eindringen zu lassen, bei derselben eine wichtige Rolle spielen würde. Aus diesem Grunde unterwarf ich auch das Gold noch einer ähnlichen Untersuchung, da frühere Versuche mir<sup>1)</sup> gezeigt hatten, dass Gold wie Platin in verdünnter Schwefelsäure gelösten Wasserstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten vermag. Ferner war mir vom Aluminium erinnerlich — die Quelle habe ich nicht wieder auffinden können — dass es Gase, namentlich Wasserstoff, in grosser Menge einschliessen kann. So stellte ich auch einige Versuche mit Aluminium an, und endlich wurde namentlich das Palladium untersucht, welches ja die Eigenschaft der Wasserstoffabsorption in ausgezeichnetem Grade besitzt.

Indess sind die Eigenschaften des wasserstoffhaltigen Platins und Palladiums noch verhältnissmässig wenig untersucht worden, und so entschloss ich mich, zuerst selbst einige Versuche in dieser Richtung anzustellen. Hierbei wurde ausschliesslich das Electrometer benutzt.

I. Ueber die electrischen Eigenschaften des wasserstoffhaltigen Platins und Palladiums.

Das benutzte Palladium hatte Drahtform (Dicke 1 mm). Es wurde von eingeschlossenem Wasserstoff durch längere

1) Fromme, Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilk. 20. p. 28—30. 1880. Wied. Ann. 12. p. 399. 1881.



electrolytische Entwicklung von Sauerstoff befreit und das gebildete Oxyd sodann durch Salzsäure entfernt. Die in die Flüssigkeit tauchende Drahtlänge war bei einem Theil der Versuche klein (wenige Centimeter), bei einem anderen war eine grössere Drahtlänge zu einer Spirale aufgewickelt. Das Platin wurde meist als Draht benutzt oder als dünnes Blech von wenigen Quadratcentimetern Oberfläche. Von Wasserstoff wurde es durch Glühen in der Alkoholflamme befreit.

Alle Messungen von electromotorischen Kräften, einige wenige besonders bemerkte ausgenommen, sind bei geöffneten Elementen ausgeführt.

Es wurde zuerst die electriche Differenz der reinen Metalle Platin und Palladium in reiner, d. h. nicht wasserstoffhaltiger verdünnter Schwefelsäure bestimmt. Dabei communicirte das Gefäss, in welchem sich eines der beiden Metalle befand, durch einen capillar ausgezogenen Heber mit einem zweiten Gefäss, welches einen Zinkcylinder in verdünnter Schwefelsäure enthielt. Die electrometrische Messung ergab das Verhältniss des Zn — Pt- zum Zn — Pd-Element:

$$\text{Pt: Pd} = 1:0,934.$$

Setze ich also nach früheren Versuchen<sup>1)</sup> die E. K. von:

Zink — verd. Schwefelsäure — Platin = 1,51 Dan.,

so wird die E. K. des Elements:

Zink — verd. Schwefelsäure — Palladium = 1,41 Dan.

Dagegen hat Hr. Beetz<sup>2)</sup> das Verhältniss Pt: Pd = 1:0,8 gefunden, wonach in der für verdünnte Schwefelsäure geltenden electromotorischen Reihe des Pd beträchtlich höher als das Pt stehen würde.

Es wurde nun die Schwefelsäure des Gefässes, in welchem sich das Platin, resp. Palladium befand, mit Wasserstoff gesättigt, während die Metalle rein waren. Nachdem

1) Fromme, l. c.

2) Beetz, Wied. Ann. 5. p. 5. 1878. Der Grund unserer Differenz liegt jedoch, wie mir scheint, weniger in der — bei gehöriger Reduction auf dieselbe Danielleneinheit — von uns nahe gleich gefundenen E. K. des Pd-Elements, als vielmehr in der von Hrn. Beetz zu gross angenommenen E. K. des Pt-Elements.

das Metall in die wasserstoffhaltige Säure eingeführt war, wurde das Electrometer möglichst schnell abgelesen. Die E. K. des Platinelements hatte sofort einen constanten Werth von 0,71 Dan.<sup>1)</sup>, während die des Palladiumelements merkbar abnahm. Nach zwei Minuten war sie 0,92 Dan., nahm aber langsam noch weiter ab.

Die Ursache dieses Unterschiedes zwischen Pt und Pd wird in der grösseren Durchdringbarkeit des Pd für H liegen.

Die geringe H-Menge, welche in der Flüssigkeit gelöst ist, wird sich auf dem Pt schnell zu einer Schicht von grosser Dichte ansammeln können, weil das Pt den H auf seiner Oberfläche zwar verdichtet, aber ihn nur langsam und in kleiner Menge in sein Inneres eindringen lässt. Auf der Oberfläche des Pd dagegen kann der H erst dann ein Maximum der Dichte erreichen, wenn das Innere des Pd nahezu mit H gesättigt ist. So lange dies nicht der Fall ist, fliesst der auf der Oberfläche condensirte H zum grossen Theil ins Innere des Metalles ab. Es wird aber, wie auch nachher anzuführende Versuche besonders deutlich zeigen, das electromotorische Verhalten des Pd einzig durch die Beschaffenheit der Oberflächenschicht bestimmt. Da zur annähernden Sättigung des Pd mit H, wie bekannt, sehr grosse Mengen desselben erforderlich sind, so ist es fraglich, ob die von der Schwefelsäure gelöste H-Menge überhaupt zur Herbeiführung des Maximums der Polarisation beim Pd genügt haben würde.

Wurde das Pd, nachdem die E. K. durch Wasserstoffaufnahme auf 0,92 Dan. gefallen war, in reine Schwefelsäure gebracht, so ergab sich die E. K. bei der ersten Ablesung zu 1,08 Dan. und stieg in drei Minuten auf 1,23 Dan. Nach fünf Tagen beobachtete man wieder das Maximum der E. K. bei reinem Pd. Das Pt dagegen zeigte nach seiner Ueberführung in reine Schwefelsäure augenblicklich wieder die maximale E. K.

Beim Pt war eben nur die äusserste Oberflächenschicht

---

1) Vorausgesetzt dass die Oberfläche des Platins hinreichend klein, und die Menge des gelösten Wasserstoffs hinreichend gross war. Cf. Fromme, l. c.

wasserstoffhaltig, beim Pd aber auch das Innere, in welchem nun der H von der Axe des Drahtes nach der Peripherie hin zu strömen begann. Die Oberfläche konnte also nicht früher vollständig frei von H werden, ehe es nicht das Innere war.

Bei anderen Versuchen wurde der Wasserstoff direct electrolytisch am Platin und am Palladium entwickelt. Brachte man ein so mit Wasserstoff stark beladenes Platinblech in reine, d. h. Wasserstoff nicht enthaltende Schwefelsäure, so war die E. K. Zink — Schwefelsäure — Platin um 18 Proc. kleiner, als bei reinem Platin. Nach drei Minuten betrug der Unterschied noch 8 Proc. Tauchte dagegen das wasserstoffbeladene Platin in wasserstoffhaltige Schwefelsäure, so nahm die E. K. den Minimalwerth von 0,71 Dan. an, welchen sie nach dem Obigen aber auch besass, wenn das Platin rein war, und nur die Schwefelsäure den Wasserstoff in Lösung enthielt.

Wurde am Palladium Wasserstoff entwickelt und dasselbe dann in reine Säure gebracht, so nahm selbst nach einer Polarisation von so kurzer Dauer, dass freies Gas nicht auftrat, sondern aller Wasserstoff noch vom Palladium aufgenommen wurde, die E. K. einen kleinsten Werth gleich 0,75 Dan. an. Auf demselben blieb sie je nach der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs kürzere oder längere Zeit stehen, am längsten dann, wenn die Schwefelsäure ursprünglich nicht rein, sondern ebenfalls mit Wasserstoff gesättigt war.

Taucht das Platin in Chromsäurelösung, so erniedrigt ein Wasserstoffgehalt desselben, wie schon in der ersten Abhandlung angeführt, die E. K. ein wenig. Ein Gleiches bemerkt man in sehr verdünnter Salpetersäure, die E. K. erhebt sich aber in kurzer Zeit auf den Maximalwerth. Ist die Salpetersäure concentrirter, so beseitigt sie momentan den Wasserstoff der Platinoberfläche, indem die E. K. sogleich den Maximalwerth zeigt. Auch das Palladium, selbst wenn es vollkommen wasserstoffgesättigt ist, gibt in concentrirter Salpetersäure (von etwa 50 Proc. an) sofort einen grössten Werth der E. K. Dagegen ist bei 30 procentiger Säure die E. K. anfangs klein (etwa 0,75 Dan.) und steigt nur in dem

Maasse an, als der Wasserstoffstrom aus dem Inneren des Palladiums nachlässt. Sie erreicht ihren Maximalwerth, sobald der Wasserstoff nur noch in solcher Menge an die Oberfläche tritt, dass der Sauerstoff der Salpetersäure zu seiner völligen Oxydation genügt.

Chromsäurelösung vermag den aus vollkommen wasserstoffgesättigtem Palladium an die Oberfläche tretenden Wasserstoff nicht sämmtlich zu oxydiren, wie der anfänglich kleine Werth der E. K. und sein langsames Ansteigen beweist.

Bringt man wasserstoffgesättigtes Palladium in sehr verdünnte (etwa siebenprocentige) Salpetersäure, so dauert es sehr lange Zeit, bis die nur etwa 0,75 Dan. betragende E. K. zuzunehmen beginnt.

Vorübergehend kann man dann die obersten Schichten des Palladiums von Wasserstoff reinigen, indem man es entweder einige Zeit in concentrirte Salpetersäure oder in Chromsäure taucht, oder indem man Sauerstoff von ihm entwickelt oder endlich auch, indem man es gelinde erwärmt.

Bringt man es darauf wieder in die sehr verdünnte Salpetersäure (oder auch in Schwefelsäure) zurück, so besitzt die E. K. anfänglich einen hohen Werth, nimmt aber in dem Maasse, als die Oberfläche aus dem Inneren nachdringenden Wasserstoff wieder aufnimmt, ab und nähert sich dem vorherigen Werthe wieder um so mehr an, je weniger Wasserstoff durch die beschriebenen Operationen beseitigt worden war.

Wie ich früher bewiesen habe, sinkt die E. K. des Elements Zink-Schwefelsäure-Platin noch unter 0,71 Dan., wenn und während der Wasserstoff electrolytisch sich am Platin entwickelt, mit anderen Worten: die E. K. des geschlossenen Elements ist kleiner als 0,71 Dan., und zwar um so mehr, je grösser die Dichte des Stromes am Platin ist.

Auch die E. K. des Palladiumelements sinkt, wenn dasselbe geschlossen wird, noch unter 0,75 Dan., welchen Werth sie annahm, als das Palladium mit Wasserstoff gesättigt und das Element geöffnet war. Die Messungen der E. K. bei geschlossenem Element geschahen nach der auch früher (l. c.) von mir benutzten Methode. Das Platin hatte die

Form eines Blechs von 3 bis 4 qcm Oberfläche und der zu einer Spirale aufgewickelte Palladiumdraht wurde so lang genommen, dass er etwa die gleiche Oberfläche besass.  $W$  bedeutet den Rheostatenwiderstand. Die E. K. ist in Scalentheilen angegeben.

$W$	Pt	Pd	$\frac{Pt}{Pd}$	$W$	Pt	Pd	$\frac{Pt}{Pd}$
$\infty$ (Reine Metalle)	—	—	1,07	200	34,3	34,4	1,00
0	22,0	19,3	1,14	500	37,3	37,4	1,00
5	23,8	21,3	1,12	1000	39,2	39,6	0,99
10	25,0	22,8	1,10	2000	40,9	41,7	0,98
20	26,6	25,1	1,06	5000	43,4	44,6	0,97
50	29,6	29,0	1,02	9000	—	45,5	—
100	32,2	31,7	1,02	$\infty$ (nach $W=0$ )	44,3	47,1	0,94

Wenn man also die frisch zusammengesetzten Elemente Zink — H-freie Schwefelsäure — H-freies Platin und Zink — H-freie Schwefelsäure — H-freies Palladium durch Rheostatenwiderstände, welche von  $\infty$  bis 0 abnehmen, schliesst, so nimmt das Verhältniss der E. K. Pt/Pd zuerst von 1,07 an ab und dann wieder bis 1,14 zu. Bei  $W = \infty$  ist das Platinelement, bei grossen Schliessungswiderständen das Pd-Element, und bei kleinen wieder das Pt-Element das stärkere.

Dass bei sehr kleiner Stromdichte und wasserstofffreien Metallen das sonst schwächere Palladiumelement eine grössere E. K. als das Platinelement entfaltet, hat seinen Grund in dem schnelleren Abfluss des Wasserstoffs in das Innere des Palladiums.

Bringt man den Rheostatenwiderstand plötzlich von 0 auf  $\infty$ , so wird das eben stärkere Pt-Element jetzt das schwächere. Diese Wandlung vollzieht sich äusserst schnell, denn schon der nach wenigen Secunden erfolgende erste Ausschlag des Electrometers ergab das Platinelement als das schwächere, nämlich  $Pt/Pd = 0,98$ , während das Verhältniss der Ablenkungen 0,94 bis 0,95 war und blieb, nämlich  $Pt\text{-Element} = 0,71 \text{ Dan.}$ ,  $Pd\text{-Element} = 0,75 \text{ Dan.}$  Wie schon früher bemerkt, bleiben die E. K. auf diesen Werthen nur dann längere Zeit stehen, wenn die Oberfläche der Metalle

klein und die Schwefelsäure wasserstoffgesättigt ist. Im anderen Fall nehmen sie sehr bald zu.

Bei jedem Schliessungswiderstande verging eine längere Zeit, bis die E. K. constant wurde, besonders natürlich bei demjenigen, mit welchem das frisch zusammengesetzte Element geschlossen wurde, dauerte es viele Minuten, bis die Polarisation ein Maximum erreichte. Diese Zeit war unter sonst gleichen Verhältnissen grösser beim Pt als beim Pd.

Die E. K. des ungeschlossenen Elements Zink — verd. Schwefelsäure — Palladium habe ich, wenn Metall und Säure mit Wasserstoff gesättigt waren, oben zu 0,75 Dan. angegeben. Die von Hrn. Beetz mitgetheilte Zahl 0,69 Dan. kommt dieser ziemlich nahe (0,73 Dan.), wenn man sie auf meine Daniellereinheit (Zink in Zinkvitriol) bezieht. Für die E. K.  $\text{Pd}|\text{Pd}_\text{H}$  findet Hr. Beetz  $1,28 - 0,69 = 0,59$  Dan., was auf meine Daniellereinheit umgerechnet etwa 0,62 gibt.

Aus dem Obigen folgt  $\text{Pd}|\text{Pd}_\text{H}$  zu  $1,41 - 0,75 = 0,66$  Dan., während Hr. F. Streintz<sup>1)</sup> einen noch grösseren Werth, nämlich 0,68 bis 0,71 Dan. findet. Welche Daniellereinheit dieser Angabe zu Grunde liegt, ist aus der Arbeit nicht ersichtlich.

## II. Zusammenstellung der wichtigsten Resultate der 1. und 2. Abhandlung.

### Chromsäure.

1. Wenn die conc. Salpetersäure des Grove'schen Elements durch Bunsen'sche Chromsäurelösung ersetzt wird, so ändert sich dadurch die E. K. nicht, wenn das Element geöffnet ist.

2. Wird aber das Chromsäureelement geschlossen, so ist seine E. K. immer geringer als die des Grove'schen, selbst dann, wenn die Stromdichte am Platin sehr klein

### Salpetersäure.

1. Wenn die conc. Salpetersäure des Grove'schen Elements durch verdünnte Salpetersäure ersetzt wird, so zeigt die electrometrische Beobachtung des geöffneten Elements eine Abnahme der E. K. an.

2. Ist aber das Element geschlossen, so nimmt die E. K. durch Einführung der verdünnteren Säure nur sehr wenig stärker ab, vorausgesetzt, dass man die nach längerer

1) F. Streintz, Wien. Ber. 86. p. 216. 1882. Wied. Ann. 17. p. 841. 1882.

ist. Mit zunehmender Stromdichte nimmt die E. K. continuirlich ab und beträgt in praktischen Fällen nur etwa 70% von der eines Grove. Bei sehr grosser Stromdichte wird sie noch erheblich kleiner.

3. Sobald das Chromsäureelement geschlossen wird, nimmt seine E. K. ab, erreicht — zum Theil erst nach sehr langer Zeit — einen kleinsten Werth und nimmt wieder zu bis zu einem Maximum, welches der E. K. des geöffneten Elements immer nachsteht.

Diesen Process macht die E. K. bei jeder Stromdichte durch, ausser bei sehr kleinen und bei sehr grossen Werthen derselben, in welchen Fällen man nur eine Abnahme bis zu einem Minimum beobachtet.

4. Je grösser die Stromdichte am Platin ist, desto tiefer liegt das Minimum, und desto schneller wird es erreicht, desto grösser ist auch die dem Minimum folgende Zunahme, während zugleich der erreichbare Maximalwerth sinkt.

5. Erschütterung des Platins beeinflusst die E. K. verhältnissmässig wenig, ausser wenn die Stromdichte sehr gross ist. Bei mittlerer Stromdichte besteht die erste Wirkung einer momentanen Erschütterung in einer Zunahme der E. K., welche sich sofort in eine Abnahme verwandelt, die langsam wieder verschwindet. Bei sehr kleiner und sehr grosser Stromdichte kehrt die E. K. nach der momentanen Zunahme direct zu ihrem Ausgangswerth zurück.

6. Die E. K. nimmt ganz allgemein zuerst ab und dann zu, wenn der Rheostatenwiderstand plötzlich vermindert wird, nicht nur, wenn, wie in 3), an Stelle eines un-

Schliessung erreichten Werthe allein berücksichtigt.

Nur bei sehr grosser Stromdichte ist die Abnahme eine bedeutend grössere.

3. Sobald das mit verd. Salpetersäure gefüllte Grove'sche Element geschlossen wird, nimmt seine E. K., und zwar stets in kurzer Zeit, bis zu einem Minimum ab und dann in längerer Zeit bis zu einem Maximum zu, welches der E. K. des geöffneten Elements nahe kommt.

Diesen Verlauf nimmt die E. K. nicht bei sehr kleiner und bei sehr grosser Stromdichte; bei genügend kleiner ist sie von Anfang an constant, bei sehr grosser fällt die Periode der Zunahme aus.

4. Je grösser die Stromdichte, desto tiefer liegt das Minimum, und desto langsamer wird es erreicht, desto grösser ist dann auch die folgende Zunahme, da der Maximalwerth mit wachsender Stromdichte nur wenig abnimmt.

5. Erschütterung des Platins ändert die E. K. im allgemeinen bedeutend. Ihre Wirkung ist allein dann gleich Null, wenn die E. K. durchaus constant ist, also bei sehr kleinen Stromdichten. Sie verursacht eine starke Abnahme der E. K. bei mittleren und eine Zunahme bei sehr grossen Stromdichten, bei welchen die E. K. vom Augenblick der Stromschliessung an nur bis zu einem Minimum ab- und nicht wieder zunahm.

6. Die E. K. nimmt ganz allgemein zuerst ab und dann zu, wenn der Rheostatenwiderstand plötzlich vermindert wird, nicht nur dann, wenn, wie in 3), an Stelle des un-



endlich grossen ein endlicher Schliessungswiderstand tritt. Die in 3) gemachte Ausnahme gilt allgemein.

7. Die E. K. nimmt dagegen zuerst zu und dann ab, wenn man den Rheostatenwiderstand plötzlich vermehrt. Der nach längerer Zeit eintretende nahe constante Werth ist grösser, als wenn das Element nur mit dem grösseren Widerstand geschlossen worden wäre. War der vorhergehende kleinere Widerstand von genügender Kleinheit (Null), so ist bei dem grösseren die E. K. nun gegen Erschütterung des Platins unempfindlich.

8. Wird das Element geöffnet, so nimmt die E. K. zu, erreicht aber erst nach sehr langer Zeit die eines frisch zusammengesetzten Elements.

Erschütterung des Platins beschleunigt die Zunahme nicht.

9. Wird das Element von neuem geschlossen, so nimmt die E. K. wieder einen ähnlichen Verlauf wie beim ersten Stromschluss. Das Minimum liegt desto tiefer, je länger geöffnet gewesen war. Abspülen des Platins mit Wasser, mit Salpetersäure und Glühen desselben wirken succ. stärker als blosser Oeffnung des Elements.

10. Die Temperatur der Chromsäure oder des Platins ist auf den Verlauf der E. K. bei Schliessung des Elements ohne Einfluss.

11. Gasentwicklung am Platin findet bei grosser Stromdichte andauernd, bei mittlerer und kleiner

endlich grossen ein endlicher Schliessungswiderstand tritt. Die in 3) gemachte Ausnahme gilt allgemein.

7. Die E. K. nimmt dagegen zuerst zu und dann ab, wenn man den Rheostatenwiderstand plötzlich vermehrt. Bedingung ist aber, dass der anfängliche Widerstand nicht zu klein gewesen sei, denn in diesem Falle beobachtet man nur die Zunahme. Der schliesslich erreichte Werth ist nicht grösser, als wenn sofort mit dem grösseren Widerstand geschlossen worden wäre.

Die grosse Empfindlichkeit der E. K. gegen Erschütterung des Platins bleibt in jedem Falle bestehen.

8. Wird das Element geöffnet, so verschwindet allmählich der geringe Unterschied, welcher zwischen der E. K. eines längere Zeit geschlossen gewesenen und der eines noch nicht geschlossenen Elements besteht. Er verschwindet aber augenblicklich infolge einer geringen Erschütterung des Platins.

9. Wird das Element von neuem geschlossen, so nimmt die E. K. wieder einen ähnlichen, nur viel weniger ausgeprägten Verlauf, wie beim ersten Stromschluss. War aber das Platin während der Stromunterbrechung erschüttert worden, so erreicht die E. K. ein etwa eben so tiefes Minimum, wie beim ersten Stromschluss.

10. Je höher die Temperatur der Salpetersäure ist, desto höher rückt das Minimum der E. K., und desto schneller wird das Maximum erreicht.

11. Gasentwicklung findet vorübergehend immer dann statt, wenn die E. K. sich in der Periode der



weder anhaltend noch vorübergehend statt.

12. Wasserstoffgehalt des Platins schwächt die Intensität der Erscheinungen bedeutend ab.

13. Tritt an die Stelle der Bunsen'schen Mischung eine Lösung von reiner Chromsäure in Wasser, so ändert sich die E. K. des geöffneten Elements nur wenig im Sinne einer Abnahme. Bei Schliessung des Elements dagegen nimmt die E. K. stark ab bis zu einem kleinsten Werth, von dem sie sich nicht wieder erhebt. Zusatz von Schwefelsäure zur wässrigen Chromsäurelösung bewirkt wieder eine Zunahme der E. K. nach erreichtem Minimum.

14. Palladium zeigt in der wässrigen wie in der schwefelsäurehaltigen Chromsäurelösung nur eine kleine Abnahme der E. K. bei Schliessung des Stromes, aber nicht eine folgende Zunahme.

15. Gold an Stelle des Platins in Bunsen'scher Lösung verhält sich nicht wie dieses, sondern wie Palladium.

16. Gaskohle an Stelle des Platins in Bunsen'scher Lösung verhält sich nicht wie dieses, sondern wie Palladium und Gold.

17. Aluminium in Bunsen'scher Chromsäurelösung verhält sich ähnlich wie Platin.

Abnahme befindet. Während der Periode der Zunahme verschwindet das Gas wieder. Tritt (bei grosser Stromdichte) überhaupt keine Zunahme ein, so entwickelt sich permanent Gas.

12. Wasserstoffgehalt des Platins übt einen merkbaren Einfluss auf die Intensität der Erscheinungen aus.

13. \_\_\_\_\_

14. Palladium an Stelle des Platins verhält sich ähnlich wie dieses.

15. Gold an Stelle des Platins verhält sich ganz wie dieses.

16. Gaskohle an Stelle des Platins verhält sich nicht wie dieses.

17. Aluminium zeigt im allgemeinen dieselben Erscheinungen, wie Platin.

### III. Erklärung der in der ersten und zweiten Abhandlung enthaltenen Resultate.

Ueberblickt man die vorstehende Zusammenstellung der Hauptresultate der beiden ersten Abhandlungen, so erkennt man leicht, dass bei einer zusammenfassenden Erklärung derselben die Eigenschaft des Platins, den Wasserstoff in sein Inneres aufzunehmen, in hervorragender Weise berücksichtigt werden muss. Was nun die übrigen Metalle Palladium, Gold und Aluminium betrifft, welche, sei es in Chromsäure oder in Salpetersäure ähnliche Erscheinungen, wie das Platin, zeigen, so ist nur vom Palladium mit hinlänglicher Sicherheit bekannt, dass es die Eigenschaft der Wasserstoffocclusion besitzt.

Ob ein Wasserstoffgehalt des Palladiums auf den Verlauf der E. K. bei Schliessung des Elementes influirt, habe ich zu entscheiden versucht und bin zu folgendem Resultat gekommen: bei geringem Wasserstoffgehalt nahm, wie auch bei reinem Palladium, die E. K. in Salpetersäure sehr schnell in den ersten Momenten der Stromschliessung ab und dann zu, während bei etwas grösserem Wasserstoffgehalt die E. K. zuerst sehr klein war (cf. Abschnitt I) und dann bis zum Maximum des reinen Palladiums zunahm. In Chromsäure nahm die E. K. von einem kleinen Werthe an zu, wie auch bei geöffnetem Element (Abschnitt I) gefunden war. Diese Zunahme ist, wie schon vorher ausgeführt, Folge von dem allmählich schwächer werdenden Strom des aus dem Palladium austretenden Wasserstoffgases.

Hiernach ändert zwar ein Wasserstoffgehalt beim Palladium ebenfalls den Verlauf der E. K., aber in anderer Weise als beim Platin.

Ich werde nun die mit Palladium, Gold und Aluminium erhaltenen Resultate vorläufig ganz ausser Acht lassen und nur von den mit Platin in Chrom- und Salpetersäure beobachteten Erscheinungen eine Erklärung zu geben versuchen. Zunächst folgt aus dem theilweise ganz verschiedenen Verhalten des Platins in den beiden Säuren, dass die beiderseitigen Erscheinungen wenigstens theilweise von anderen

Ursachen abhängen müssen. Auch gelang es nicht, durch Benutzung von Salpetersäure anderer Concentration eine grössere Congruenz der beiderseitigen Erscheinungen zu erzielen.

Darum liegen denselben entweder durchaus verschiedene Ursachen zu Grunde, oder es sind ihnen eine oder mehrere Ursachen gemeinsam, andere nicht.

Als gemeinsame Ursache betrachte ich nun die Eigenschaft der Wasserstoffocclusion des Platins und suche allein durch diese die bei der Salpetersäure beobachteten Erscheinungen zu erklären.

Wenn ein Grove'sches Element nach Reinigung des Platins zum ersten mal geschlossen wird, so erscheint am Platin eine Gasschicht, welche später wieder verschwindet. Dieses Gas ist jedenfalls Wasserstoff. Der bei der Electrolyse der Salpetersäure am Pt primär auftretende H steht nämlich unter der Wirkung zweier sich gegenseitig störender Kräfte, von denen die eine von der Salpetersäure ausgeht und den H zu oxydiren strebt, und deren andere, von Pt ausgehend, den H zuerst auf der Oberfläche des Pt zu condensiren und dann seinem Inneren einzuverleiben sucht. Ist das Platin ursprünglich nicht wasserstoffhaltig, so hat anfangs die letztere Kraft über die erstere das Uebergewicht, und zwar ein desto grösseres, je weniger concentrirt die Säure, und je dichter der Strom am Pt ist. Von einer gewissen grossen Concentration der Säure, resp. von einer gewissen kleinen Dichte des Stromes an ist stets die vom Platin ausgehende Kraft kleiner als die von der Salpetersäure ausgeübte, und es wird gleich von Anfang an aller H oxydirt. Im allgemeinen aber ist das nicht der Fall, sondern das Pt condensirt zuerst einen Theil des H, während ein anderer, mit der Dichte des Stromes und der Concentration der Säure variirender Theil von der Säure oxydirt wird. Infolge des auf dem Pt condensirten H sinkt die E. K., während zugleich ein Theil des H auch in tiefere Schichten des Pt eindringt. Allmählich nimmt die Menge des nicht zur Oxydation gelangenden H ab, denn einmal wird durch den schwächeren Strom überhaupt weniger H ausgeschieden,

sodann aber wird auch die Molecularattraction des Pt und des H mehr und mehr durch die H-Aufnahme des Pt befriedigt.

Einen kleinsten Werth erreicht die E. K., wenn die Dichte des Wasserstoffs auf der Platinoberfläche nicht mehr zunimmt. Es wird dann aller H von der Salpetersäure oxydirt mit Ausnahme eines kleinen Theiles, welcher an die Stelle des von der Platinoberfläche nach tiefer liegenden Schichten hinwandernden H tritt. Je geringer die Concentration der Säure, und je dichter der Strom ist, desto dicker ist die dem Platin aufliegende H-Schicht. Ich nehme nun an, dass die electromotorische Kraft zwischen Salpetersäure und Platin in merklicher Weise — wie wir sahen, theilweise sehr bedeutend — geändert wird nur durch eine Bedeckung der Platinoberfläche mit freiem H, in nicht merklicher Weise dagegen, sobald die obersten Platinschichten den H in wirklicher Verbindung aufgenommen haben. Diese Verbindung braucht nicht den Charakter einer chemischen zu besitzen, wie auch von Helmholtz angenommen wird<sup>1)</sup>, die Molecüle des Pt können vielmehr eine — bis zu einer gewissen oberen Grenze — beliebig grosse Wasserstoffmenge binden, und diese soll in unserem Fall desto kleiner sein, je grösser die Concentration der Säure, und je kleiner die Stromdichte ist.

Sobald nun der zuerst auf der Oberfläche condensirte H, in das Innere eindringend, seine Verbindung mit den Platinmolecülen der oberen Schichten zu schliessen beginnt, fängt auch die E. K. an zuzunehmen, und sie nimmt weiter zu in dem Maasse, als die oberen Schichten H binden, denn in demselben Maasse wirkt das Pt weniger attractiv auf den H, welchen dann in immer grösserer Menge die Salpetersäure zu oxydiren vermag. Die E. K. erreicht aber auch nach längerer Zeit noch nicht ihren Anfangswerth wieder, weil die oberen Schichten des Pt immerfort H an die tieferen abgeben, und zur Deckung dieses Verlustes fortwährend eine

1) Helmholtz, Berl. Monatsber. p. 302. 1880. Wied. Ann. 11. p. 737. 1880.

kleine Wasserstoffmenge der Oxydation durch die Salpetersäure vom Pt entzogen wird.

Die E. K. wird bis zu einem weniger tiefen Minimum abnehmen und das Maximum schneller erreichen, wenn das Pt schon vor der Schliessung des Stromes mit H gesättigt worden war.

Während einer Oeffnung des Elementes beobachtet man ein allmähliches Ansteigen der E. K. bis zum Maximum, indem nun der auf der Oberfläche des Pt befindliche H oxydirt wird, und der mit Pt verbundene H von demselben sich trennt, um, wenn er an die Oberfläche des Pt gelangt, ebenfalls durch die Salpetersäure oxydirt zu werden.

Wird das Element nach einiger Zeit von neuem geschlossen, so nimmt dann die E. K. wieder zuerst ein wenig ab, bis der gehörige H-Gehalt des Pt wieder hergestellt ist.

Der Austritt des mit dem Pt verbundenen H, wenigstens aus den obersten Schichten, wird ausserordentlich gefördert durch eine Erschütterung des Pt. Infolge einer solchen nimmt die E. K. sofort wieder den Maximalwerth an.<sup>1)</sup>

Eine bei geschlossenem Element ausgeführte Erschütterung des Pt hat eine viel grössere Wirkung. Denn indem sie die Verbindung des Pt mit dem H löst, tritt derselbe aus den obersten Schichten an die Oberfläche und wird oxydirt. Das Platin verhält sich also jetzt ähnlich, wie bei der ersten Schliessung des Elementes oder besser, ähnlich wie wenn der Strom unterbrochen, das Platin erschüttert und wieder der Strom geschlossen worden wäre. Es scheidet sich freier H auf der Oberfläche des Pt ab, wodurch die E. K. sinkt u. s. w.

Dagegen muss Erschütterung des Pt eine Zunahme der E. K. zur Folge haben, wenn sie erfolgt, während der H frei auf der Oberfläche des Pt abgeschieden wird. Denn in diesem Falle wird durch die Erschütterung die Dichte des frei auf der Oberfläche befindlichen H vermindert. Wird

1) Man wird muthmassen, dass der aus der Verbindung mit dem Pt scheidende und auf dessen Oberfläche gelangende H im ersten Augenblick eine Abnahme der E. K. verursacht. Es ist mir aber nicht gelungen, eine solche vor der Zunahme zu beobachten.

durch anhaltende Erschütterung des Pt das Eindringen des H in das Pt und die Verbindung beider gehindert, so scheidet sich fortwährend freier H auf dem Pt ab, den die Erschütterung theilweise entfernt. Mit dem Aufhören derselben muss also die Dichte des H wachsen, und demnach die E. K. zunächst noch weiter abnehmen.

Der Gehalt des Pt an H hängt, wie schon bemerkt, von der Concentration der Säure und von der zur Ausscheidung kommenden Wasserstoffmenge ab, indem er immer nur soweit steigt, bis die Attractionskraft des Pt auf den H durch die oxydirende Kraft der Säure überwunden, d. h. bis aller H durch Oxydation fortgeschafft wird — mit Ausnahme des immerfort in das Innere des Pt abfliessenden kleinen Theiles. Wenn nun die Stromdichte durch Ausschaltung von Widerstand plötzlich vergrößert wird, so vermag die Salpetersäure erst dann allen zur Ausscheidung gelangenden H zu oxydiren, nachdem das Pt der grösseren Stromdichte entsprechend eine grössere Menge H gebunden hat. Es tritt also zunächst wieder freier H auf, infolge dessen die E. K. sinkt, u. s. w. Wird umgekehrt die Stromdichte durch Einschaltung von Widerstand plötzlich vermindert, so wird anfänglich infolge des zu grossen Wasserstoffgehalts des Pt mehr H oxydirt, wodurch die E. K. wächst. Sie fällt wieder in dem Maasse, als der im Verhältniss zur herrschenden Stromdichte zu grosse Wasserstoffgehalt abnimmt.

Je höher die Temperatur der Salpetersäure ist, desto leichter gibt sie ihren Sauerstoff ab. Wird also das Element unter sonst gleichen Umständen bei einer höheren Temperatur der Säure geschlossen, so sinkt die E. K. bis zu einem weniger tiefen Minimum und erreicht dasselbe schneller, gerade als ob die Säure concentrirter, oder der Strom weniger dicht wäre. Der Wasserstoffgehalt des Pt ist kleiner, als bei niedrigerer Temperatur. Nimmt die Temperatur langsam und continuirlich ab, so nimmt der Wasserstoffgehalt des Pt continuirlich zu. Indem aber der von der Säure nicht oxydirte H Zeit findet, in das Innere des Pt zu gelangen, ohne dass es zu einer Ansammlung auf der Oberfläche kommt, bleibt die E. K. dennoch constant, gerade wie wenn man das Ele-

ment anfänglich durch einen sehr grossen Widerstand, bei welchem die E. K. sofort ihren Maximalwerth besitzt, geschlossen und denselben langsam und continuirlich vermindert hätte.

Wenn man die oben gegebene Erklärung der mit Platin in Salpetersäure beobachteten Erscheinungen als richtig annimmt, so ist man gezwungen, zu schliessen, erstens dass Palladium, Gold und wohl auch Aluminium den Wasserstoff ähnlich wie Platin occludiren, und zweitens, dass der Gas-kohle dieses Vermögen abgeht. Diese Folgerungen stimmen, was das Palladium und die Kohle betrifft, mit allgemein Angenommenem überein, während sie für Gold und Aluminium noch des Beweises bedürfen.

Die Thatsache, dass eine Wasserstoffbeladung des Pt auch auf die E. K. desselben in Chromsäurelösung von Einfluss ist, zwingt uns, auch bei der Erklärung der mit Chromsäure beobachteten Erscheinungen die Wasserstoffocclusion des Platins zu berücksichtigen. Aber es ist diese Eigenschaft des Platins nicht ausreichend. Ich nehme deshalb weiter an, dass das directe Product der Oxydation des H durch die Chromsäure, das Chromoxyd, in irgend einer Weise eine Verbindung, deren Charakter ganz unbestimmt bleibt, mit dem Pt einzugehen vermag. Diese Annahme ist bis jetzt durch keine Beobachtung gestützt, jedoch sehe ich keinen anderen Weg, welcher zu einer in sich widerspruchlosen Erklärung aller Beobachtungen führte.

Wenn das Element Zink — Schwefelsäure — Chromsäurelösung — Platin geschlossen wird, so wird ein Theil des auftretenden Wasserstoffs von der Chromsäurelösung zu Chromoxyd oxydirt, während ein anderer kleinerer Theil, auch wenn die Stromdichte sehr klein ist, frei bleibt; der letztere ist aber innerhalb sehr weiter Grenzen der Stromdichte so gering, dass er völlig vom Platin aufgenommen wird. Deshalb ist eine Entwicklung von H auch bei grösseren Stromdichten nicht zu beobachten.

Die Absorption des H durch die Chromsäure würde also hiernach nicht in der Weise stattfinden, dass an einer Platin-



fläche von gegebener Grösse sämtlicher auftretender H absorbirt würde, so lange der Schliessungswiderstand des Elements nicht unter einen gewissen Werth sinkt, sondern es würde bei jeder Stromdichte ein Theil des H unabsorbirt bleiben, ein desto grösserer freilich, je kleiner der Rheostatenwiderstand, oder je grösser die Stromdichte ist.

Diese Anschauung wird gestützt durch Versuche von Buff<sup>1)</sup>, aus denen ich den Schluss ziehe, dass die Absorptionsfähigkeit der Chromsäure mit zunehmender Menge des ausgeschiedenen Wasserstoffs wächst.

Das directe Product des Oxydationsprocesses, das Chromoxyd, tritt zum Theil in Verbindung mit der Schwefelsäure, resp. in Lösung mit dem Wasser, wenn die Chromsäure in reinem Wasser gelöst ist, zum anderen Theil geht es eine Verbindung mit dem Platin ein.

Diese Verbindung des Chromoxyds mit dem Platin, deren Charakter übrigens ganz unbestimmt bleibt, soll nun nach meiner Annahme die Ursache für die anfängliche Abnahme der E. K. sein. Die E. K. soll dagegen wieder zunehmen, wenn der in das Pt eindringende H das Chromoxyd aus seiner Verbindung mit dem Platin vertreibt, indem er an seine Stelle tritt. Diese Verdrängung des Chromoxyds durch den Wasserstoff findet aber nur statt, wenn dasselbe noch anderen stark anziehenden Kräften unterworfen ist. Sie tritt also nur dann ein, und die E. K. nimmt nur dann wieder zu, wenn die Chromsäurelösung Schwefelsäure enthält. Vollständig wird das einmal mit dem Pt in Verbindung getretene Chromoxyd jedoch nicht wieder gelöst, weshalb die E. K. stets unter dem Maximalwerth bleibt.

Bei sehr kleinen Stromdichten geht die Abnahme der E. K. bis zum Minimum langsam vor sich, weil Chromoxyd nur in kleiner Menge gebildet und von dieser nur ein kleiner Theil seiner Verbindung mit der Schwefelsäure durch das Platin entzogen wird. Eine bemerkenswerthe Zunahme der E. K. nach erreichtem Minimum zeigt sich dann nicht, weil während der langen Periode der Abnahme der eindringende

---

1) Buff, Lieb. Ann. 101. p. 1. 1857.



H hinlänglich Zeit fand, seine Verbindung mit dem Pt einzugehen, also nicht nöthig hat, später einen Theil des Chromoxyds zu verdrängen. Die Abnahme der E. K. ist nur gering, wenn das Pt occludirten Wasserstoff in grösserer Menge enthält. Denn dann sind die Anziehungskräfte des Pt durch den H befriedigt, und das gebildete Chromoxyd schliesst sofort grösstentheils seine Verbindung mit der Schwefelsäure statt mit dem Platin.

Wird das Element erst einige Zeit mit einem Widerstande, bei welchem lebhaft Wasserstoffentwicklung stattfindet, und unmittelbar darauf durch einen grösseren geschlossen, so besitzt die E. K. anfangs einen hohen Werth, weil infolge des Wasserstoffgehaltes des Pt das Chromoxyd in grösserer Menge durch die Schwefelsäure gelöst wird. Sie nimmt ab, indem das Pt einen Theil seines Wasserstoffes abgibt.

Wird das Pt erschüttert, so wird etwas Chromoxyd gelöst, wodurch die E. K. ein wenig zunimmt. Zugleich aber wird auch locker gebundener H frei. Dies hat eine vermehrte Abscheidung von Chromoxyd und also eine Abnahme der E. K. zur Folge. Die momentane Zunahme der E. K. verwandelt sich also sofort in eine Abnahme, welche nur allmählich wieder verschwindet. Die Erschütterung kann nur dann eine stärkere Zunahme der E. K. verursachen, wenn freier H auf der Platinoberfläche sich befindet, welcher infolge der Erschütterung theilweise entfernt wird.

Das oft beobachtete oscillirende Ansteigen der E. K. ist aus einer abwechselnden Verdrängung des Wasserstoffes und des Chromoxyds aus der Verbindung mit Platin zu erklären.

Wird der Strom unterbrochen, so zerfällt allmählich die Verbindung sowohl des Chromoxyds als des Wasserstoffes mit dem Platin, indem das Chromoxyd von der Schwefelsäure gelöst wird, während der Wasserstoff aus dem Platin entweicht. Bei neuer Stromschliessung muss also die E. K. einen ähnlichen, nur weniger ausgeprägten Verlauf, wie früher, nehmen.

Der Gehalt des Platins an Wasserstoff wächst mit zu-

nehmender Stromdichte. Geht man von einer kleineren unmittelbar zu einer grösseren Stromdichte über, so wird zuerst die E. K. abnehmen, indem mehr Chromoxyd am Pt ausgeschieden und von diesem gebunden wird. Sie nimmt wieder zu, wenn der gleichzeitig mehr ausgeschiedene H in Verbindung mit Pt tritt, aus welcher er das Chromoxyd theilweise vertreibt. In leicht ersichtlicher Weise erklärt sich dann auch das Verhalten der E. K. bei plötzlich abnehmender Stromdichte.

Das oben gegebene Erklärungsprincip für die bei Platin in Chromsäure beobachteten Erscheinungen würde auch auf die Beobachtungen mit Aluminium anzuwenden sein, da sich dasselbe, soweit es die geringere Anzahl von Beobachtungen und die Unbeständigkeit des Aluminiums zu schliessen gestattet, ähnlich wie Platin verhielt.

• Dagegen verlief die E. K. bei Anwendung von Palladium, Gold und Kohle ohne jede Besonderheit, woraus gefolgert werden muss, dass bei diesen Körpern der ausgeschiedene Wasserstoff — kleine Stromdichte vorausgesetzt — sofort vollständig zu Chromoxyd oxydirt und dieses wieder sofort vollständig in Lösung durch das Wasser, resp. die Schwefelsäure übergeführt wird, ohne dass es eine Verbindung mit dem Palladium, dem Gold oder der Kohle einginge.

Ich möchte zum Schluss dem Wunsche Ausdruck geben, dass die in der ersten und zweiten Abhandlung niedergelegten Resultate, deren Erklärung ich oben zu geben versucht habe, auch anderen Physikern interessant und wichtig genug erscheinen möchten, um meine Erklärung zu prüfen und eventuell eine bessere in Vorschlag zu bringen.

Giessen, im Februar 1883.

VI. *Bemerkung zu der Abhandlung  
des Hrn. A. Kundt: „Ueber das optische Verhalten  
des Quarzes im electrischen Feld“<sup>1)</sup>;  
von W. C. Röntgen.*

Am Schluss seiner Mittheilung sagt Hr. Kundt: „Sie“ (die beschriebenen Versuche) „sind auch im allgemeinen in Uebereinstimmung mit den Resultaten des Hrn. Röntgen. Wenn letzterer in dem Fall, in welchem die electricen Kraftlinien mit den Mittellinien zwischen zwei hemimorphen Axen des Quarzes (Axe fehlender Piëzoelectricität nach Röntgen's Bezeichnung) zusammenfallen, keine Veränderung der Doppelbrechung erhielt, so liegt der Grund hierfür, wie ich glaube, nur in seiner Versuchsanordnung. In diesem Fall liegen die Schwingungsebenen der Doppelbrechung, welche durch die Electricirung erzeugt wird, unter  $45^\circ$  zu jener Mittellinie und zu den Kraftlinien. Nun gibt Röntgen an, dass die Schwingungsebenen seiner Nicols stets unter  $45^\circ$  zu der Richtung der Kraftlinien standen; mithin konnte ihm die erzeugte Aenderung der Doppelbrechung entgehen.“

Daraus ist zu entnehmen, dass Hr. Kundt der Ansicht ist, ich hätte eine Aenderung der Doppelbrechung bei dem betreffenden Versuch beobachten können, wenn ich eine andere Stellung meiner Nicols gewählt hätte. Letzteres ist aber keineswegs der Fall. Denn erstens habe ich den Versuch, der mich mit Rücksicht auf die Theorie der electro-optischen Erscheinungen besonders interessirte, bei sehr verschiedenen Stellungen der Nicols ausgeführt, ohne jemals auch nur den geringsten Einfluss der Electricirung auf die durch den Quarz gehenden Strahlen zu beobachten. Wenn ich in meiner Abhandlung bloß kurz sagte: „eine solche Verschiebung (Aenderung der Doppelbrechung) habe ich, wie oft auch der Versuch unter geänderten Bedingungen wiederholt wurde, niemals erkennen können,“ und wenn ich nur die eine Stellung meiner Nicols, die Hr. Kundt erwähnt, specieller

1) Kundt, Wied. Ann. 18. p. 228. 1883.

angab, so geschah das deshalb, weil eine einfache Ueberlegung ergibt, dass gerade bei dieser Stellung eine solche Veränderung sich am stärksten hätte bemerkbar machen müssen.

Zweitens beruht die Ansicht des Hrn. Kundt, wie ich glaube, auf einem Missverständniss seinerseits. Die Schwingungsebenen der durch Electrisirung erzeugten Doppelbrechung, mit anderen Worten die Richtungen der electrischen Compression, resp. Dilatation lagen bei den in Rede stehenden Versuchen durchaus nicht parallel mit den unter  $45^\circ$  gegen die Kraftlinien geneigten Schwingungsebenen meiner Nicols, wie Hr. Kundt anzunehmen scheint; diese Richtungen machten vielmehr Winkel von  $45^\circ$  mit der Richtung der auffallenden Strahlen und letztere lag eo ipso in den Schwingungsebenen der Nicols.

---

Ich möchte die Gelegenheit benutzen, um zu bemerken, dass die Gesammtheit meiner electrooptischen Versuche zu einem Ergebniss führt, welches sich folgendermassen formuliren lässt:

Electrostatische Kräfte, welche senkrecht zur Richtung der Hauptaxe eines Quarzkrystalles wirken, verändern die optische Elasticität (nach Fresnel's Auffassung) desselben. Die stärksten Veränderungen finden in zwei zu einander und zur Hauptaxe senkrechten Richtungen gleichzeitig statt, und zwar wird die Elasticität in der einen dieser zwei Richtungen um ebensoviel vergrössert, als sie in der anderen verkleinert wird. Die Elasticität in der Richtung der Hauptaxe bleibt dabei unverändert.

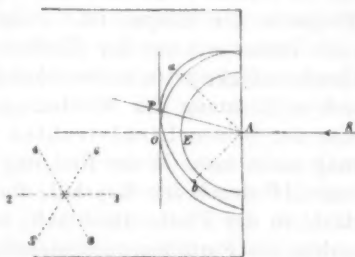
Electrostatische Kräfte, welche in der Richtung der Hauptaxe wirken, verändern die optische Elasticität in keiner Richtung merklich.

Aus dem piezoelectrischen Verhalten des Krystalles kann man bei gegebener Vertheilung der electrostatischen Kräfte sowohl auf die Lage der

Richtungen der stärksten elastischen Veränderungen schliessen, als auch entnehmen, in welcher Richtung eine Vergrösserung oder eine Verkleinerung der Elasticität stattfindet. Wirken diese Kräfte z. B. in der Richtung einer Axe maximaler Piëzoelectricität, so liegen die beiden Richtungen der grössten elastischen Veränderungen parallel, resp. senkrecht zu dieser Axe, fallen dagegen die Kraftlinien mit einer Axe fehlender Piëzoelectricität zusammen, so schliessen jene Richtungen Winkel von  $45^\circ$  mit den Kraftlinien ein.

Aus diesen Regeln, welche sich aus meinen Beobachtungen ergeben, lassen sich selbstverständlich die einzelnen Versuchsergebnisse wieder ableiten, so z. B. das oben besprochene, von Hrn. Kundt citirte Resultat, welches lautet: eine Veränderung der Doppelbrechung, welche sich durch eine geänderte Phasendifferenz beim Austritt aus dem Krystall bemerkbar macht, tritt nicht ein, wenn eine planparallele Quarzplatte, welche parallel der Hauptaxe und senkrecht zu einer Axe maximaler Piëzoelectricität geschliffen ist, und welche von parallelen Lichtstrahlen unter senkrechter Incidenz getroffen wird, so electrisirt wird, dass die Kraftlinien senkrecht zu den beiden genannten Axen stehen.

*SA* in der nebenstehenden Figur sei ein die Oberfläche des Quarzes unter senkrechter Incidenz treffender Lichtstrahl. Die Hauptaxe steht senkrecht zur Ebene der Zeichnung, die drei Axen maximaler Piëzoelectricität haben die Richtungen 1 2, 3 4, 5 6, von denen 1 2 mit *SA* parallel ist. Construiert man um *A* als Mittelpunkt zwei Halbkreise mit Radien, welche den Geschwindigkeiten des ordentlich, resp. des ausserordentlich gebrochenen Lichtes entsprechen, und verlängert *SA* über *A* hinaus, so stellen *AO* und *AE* die Richtungen und die Geschwindigkeiten der beiden sich im Quarz



fortpflanzenden Strahlen dar, wenn keine electrostatischen Kräfte auf den Quarz wirken.

Wenn nun aber solche Kräfte in einer zu der Hauptaxe und zu  $SA$  senkrechten Richtung wirken, so wird dadurch die Wellenfläche so deformirt, dass sie nunmehr der Lichtbewegung in einem positiven zweiaxigen Krystall entspricht. Die Ebene der optischen Axen geht durch die zur Mittellinie gewordene Hauptaxe und schliesst mit der Richtung der Kraftlinien einen Winkel von  $45^\circ$  ein. Die Ebene der Zeichnung schneidet die Wellenfläche in einem Kreis und in einer Ellipse, deren Halbaxen  $Aa$  und  $Ab$  mit  $SA$  Winkel von  $45^\circ$  einschliessen. Der Radius des Kreises ist gleich  $AE$ , weil die Elasticität in der Richtung der Hauptaxe durch die Electrisirung nicht geändert wird, und zwischen den Halbaxen der Ellipse und dem Radius  $AO$  muss, da die Elasticität in der Richtung der einen Halbaxe um ebensoviele vergrössert, als sie in der Richtung der anderen verkleinert wurde, die Beziehung bestehen:

$$Aa^2 + Ab^2 = 2AO^2.$$

Nun lässt sich mit Hülfe der analytischen Geometrie leicht nachweisen, dass unter Voraussetzung dieser Beziehung die im Punkte  $O$  an den Kreis gelegte Tangente  $OP$  auch Tangente der Ellipse ist. Folglich stellen  $AE$  und  $AO$  noch immer wie vor der Electrisirung die Richtung und die Geschwindigkeit dar, mit welcher die beiden Lichtbewegungen sich in Richtung der Wellennormalen fortpflanzen. Der eine der beiden Lichtstrahlen geht infolge der Electrisirung nicht mehr in der Richtung  $AO$ , sondern in der Richtung  $AP$  durch den Krystall, die Strecke, die dieser Lichtstrahl in der Platte durchläuft, ist deshalb wohl grösser als vorhin, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit desselben ist aber im gleichen Verhältniss vergrössert, wie die durchlaufene Strecke. Die Phasendifferenz der beiden Lichtbewegungen beim Austritt aus der Platte wird deshalb nach der Electrisirung dieselbe sein wie vorher.

Giessen, 3. März 1883.

## VII. Ueber einige Versuche mit statischer Electricität; von V. Dvořák.

- 1) Entladungen der Leydener Batterie durch dünne leitende Schichten, sowie durch Gemenge von pulverförmigen Leitern und Isolatoren.
- 2) Versuche betreffs der Firnißschicht des Condensators.
- 3) Nachweis, dass die jetzige Theorie hinsichtlich der Spitzenwirkung der Flamme unhaltbar ist.

(Hierzu Taf. V Fig. 7—22).

- 1) Entladung der Leydener Batterie durch dünne Silberschichten auf Glas.

Obwohl der Durchgang des galvanischen Stromes durch leitende Flächen schon vielfach untersucht wurde, so fehlt eine ähnliche Untersuchung über die Entladung der Leydener Batterie.

Ich nahm zu meinen Versuchen Spiegelglasplatten (14/11,5 cm), die nach der Methode Boettger's versilbert wurden.<sup>1)</sup> Als Electroden dienten zwei abgestumpfte Kupferdrähte, die senkrecht in einer Entfernung von 6—8 cm auf die Platte aufgestellt wurden. Die Batterie hatte ca. 146 qdcm Belegung.

Die Entladung gibt auf der Silberschicht gewöhnlich schöne, scharfe Bilder, deren Form grösstentheils durch die Dicke der Silberschicht bedingt ist, aber ausser dem noch von der Grösse der Ladung und der Electrodenentfernung abhängt.

Die dicksten Silberschichten, welche ich anwendete, gaben ein Entladungsbild, welches in Fig. 7 (in 1,5 der natürlichen Grösse) dargestellt ist. Die linke Hälfte der Figur ist vollständig ausgeführt, die rechte Hälfte zeigt blos die Contouren der Haupttheile des Entladungsbildes. Der Fusspunkt der Electrode ist mit *o* bezeichnet; um diesen herum liegt die Grenze *ab* der ersten Abtheilung, angenähert ein Kreis, dessen Mitte nach links von *o* liegt. Die Grenze der zweiten Abtheilung ist mit *cd* bezeichnet, die Grenze des ganzen

1) Siehe Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 3. Aufl. p. 116.

Bildes mit *ihfgh*. Nach der Analogie mit dem galvanischen Strom dürften diese Curven Lemniskaten sein, und das wären dann Curven gleicher Stromintensität.<sup>1)</sup>

Was die erste Abtheilung des Entladungsbildes betrifft, so besteht sie aus einer grossen Zahl stets sehr feiner, scharfer Rippen, die kreisförmig um die Electrode angeordnet sind. Zwischen den Rippen fehlt das Silber vollständig (siehe die linke Hälfte der Fig. 7).

Die zweite Abtheilung besteht aus matten, etwas verwaschenen Aesten und hat nur wenige Spuren von Silber.

In der dritten Abtheilung fehlt das Silber ganz, sie ist deshalb farblos und durchsichtig. Die abgerissene Silberschicht bleibt an den Rändern des Bildes noch etwas hängen, besonders in der Gegend von *ik*, wo sie gewöhnlich am Glase liegen bleibt, trotzdem sie von demselben ganz abgelöst ist.

Vergrössert man die Ladung der Batterie, so wird auch das Entladungsbild grösser; oft sieht man dann auch schwache radiale Aeste in der ersten Abtheilung des Bildes. Für schwächere Ladungen trennt sich das Bild einer Electrode von dem Bilde der anderen (Fig. 8, blosse Contouren).

Im durchgelassenen Lichte zeigt das Entladungsbild matte Farben; die Mitte der ersten Abtheilung ist gewöhnlich ein Violett, das gegen die Ränder hin ins Gelbliche übergeht.

Nimmt die Dicke der Silberschicht ab, so geht die Fig. 7 in Fig. 9 und 10 über. Es war mir nicht möglich, alle Uebergangsformen zwischen der Fig. 7 und 9 hervorzubringen, indem es schwer hält, sich eine Reihe von Silberschichten herzustellen, deren Dicke stufenweise abnimmt. Die Fig. 9 besteht aus lauter ziemlich geraden durchsichtigen Aesten, die um so dichter sind, je dicker man die Silberschicht nimmt. Bei der Fig. 9 sind die Aeste so dicht, dass der Silberüberzug um die Electroden herum fast ganz fehlt. Bei der Fig. 10, welche von einer dünneren, schon etwas durch-

1) Wie man diese Curven durch den galvanischen Strom hervorbringen kann, hat Mach gezeigt, (siehe darüber Carl's Repert. 6. p. 11. 1870.



sichtigen Silberschicht herrührt, sind die Aeste nicht mehr so dicht gedrängt und zeigen an den Enden eine eigenthümliche Verzweigung, ähnlich einem feinen, schwach entwickelten Laubwerk. Die Begrenzung ist vollkommen scharf. Nimmt man die Silberschicht noch dünner, so wird die Zahl der Aeste immer kleiner.

Bei dünnen, schon vollkommen durchsichtigen Silberschichten springt (für starke Ladungen) ein Funke zwischen den Electroden über und lässt seine verästelte Spur auf der Silberschicht zurück. Ich will diese Entladungsbilder übergehen, weil sich dieselben kaum genau zeichnen oder beschreiben lassen, hingegen ihre Hervorbringung keine Schwierigkeiten bietet.

Fall, wo der Silberüberzug mit einer isolirenden Schicht bedeckt ist. — Zu diesem Zwecke nimmt man einen käuflichen Spiegel, wie sie jetzt gewöhnlich vorkommen, und bei welchen die Silberschicht mit einem bräunlichen Firniss überzogen ist.

So lange die Firnisschicht dünn ist, bekommt man wiederum das in Fig. 7 dargestellte Entladungsbild; selbst die feinen kreisförmigen Rippen zeigen sich öfters ganz scharf. Aber in den meisten Fällen fehlen diese Rippen ganz, und dafür gehen die radialen Aeste der zweiten Abtheilung bis zum Fusspunkt der Electrode.

Lässt man die Dicke der Isolatorschicht wachsen, dadurch, dass man den Firniss noch mit Asphaltlack oder besser mit einer dünnen Oelschicht bedeckt, so wird das Bild kleiner und schärfer. (Fig. 11). Die kreisförmigen Rippen in der ersten Abtheilung verschwinden; die Mitte dieser Abtheilung ist farblos durchsichtig; dann wird die Farbe gelblich und gegen den Rand hin braun. Auch die Aeste der zweiten Abtheilung sind braun. Die dritte Abtheilung ist wieder farblos durchsichtig.

Bei stärkeren Ladungen wird das Glas unter den Electroden zermalm und bekommt oberflächlich radiale Sprünge, und zwar merkwürdigerweise zuerst auf der unversilberten Seite, wie dies Fig. 12 zeigt. Dort bedeutet *E* die Electrode, *aa* die Isolatorschicht, *bb* die Silberschicht, *cc* die

Glasplatte, *o* die Stelle, wo das Glas zerbröckelt, und wohin die radialen Sprünge zusammenlaufen. Diese radialen Sprünge sind in der rechten Hälfte der Fig. 11 angedeutet.

Falls man die Dicke der Isolatorschicht noch weiter vergrößert, kann man das Glas unter den Electroden durchschlagen. Ich hatte einen käuflichen Spiegel, wo die Silberschicht mit einer rauhen, rothen Farbe angestrichen war (wahrscheinlich Mennige). Dieser Spiegel gab nur höchst unvollkommene, kleine Entladungsbilder. Ich schüttete eine Oelschicht auf die angestrichene Seite; dann wurde das Glas unter den Electroden mit grosser Gewalt durchgeschlagen, so wie es Fig. 13 zeigt. Die Oeffnungen sind kreisförmig und fast ganz regelmässig, jedoch oben viel enger als unten. Der obere Oeffnungsdurchmesser  $df$  war  $= 3$  mm, der untere  $gh = 10$  mm, die Glasdicke  $= 1,4$  mm. Auffallend ist der Umstand, dass sich um die Oeffnungen mitunter fast gar keine Sprünge zeigen, was auf die grosse Gewalt beim Durchschlagen schliessen lässt. Uebrigens ist es leicht, eine gewöhnliche Glasplatte mittelst der Entladung zu durchbrechen. Man leitet die Entladung durch einen dünnen Stanniolstreifen von etwa 1 cm Länge, den man mit Oel bedeckt (durch blosses Aufgiessen). Die Oeffnung ist unregelmässig, etwa 1 cm breit und 2 cm lang; auch zeigt das Glas bei den Rändern der Oeffnung Sprünge. Ist die Glasplatte ziemlich dick, so wird sie nicht mehr durchgeschlagen, sondern zerspringt nur oberflächlich unter dem Stanniolstreifen. Gewöhnlich zeigen sich vereinzelte oberflächliche Sprünge auch an entfernteren Stellen der Glasplatte.

Entladung durch dünne Graphitschichten auf mattgeschliffenem Glase. — Auch bei dünnen Graphitschichten bekommt man ganz eigenthümliche Entladungsbilder, nur ist es etwas schwer, Schichten von ziemlich gleichmässiger Dicke herzustellen. Ich verfuhr gewöhnlich so: etwas Seife wurde in wässrigem Alkohol gelöst und damit die matte Seite einer Glasplatte (wie sie für photographische Cameras verwendet werden) begossen. Die Platte liess ich in verticaler Lage fast ganz trocknen, und darauf vertheilte ich die noch übrige Feuchtigkeit durch Reiben

mit dem Finger möglichst gleichmässig. Zum Schluss darf sich nur eine unmerkliche Spur von Feuchtigkeit auf der Platte befinden. Dann reibt man vermittelst eines feinen Pinsels die Platte reichlich mit Graphit ein. Dies gibt jedoch nur eine sehr dünne Graphitschicht von kleiner Dichte. Um die Schicht dichter und fester zu machen, gibt man recht viel Graphit auf die Platte und reibt ihn mit dem Finger ein. So kann man nach Belieben die Dicke und Festigkeit der Graphitschicht vergrössern. Zuletzt wird noch die Platte über einer Kerzenflamme schwach berusst. Die Form der Entladungsbilder hängt wiederum von der Dicke der Graphitschicht ab. Je grösser die Ladung, desto grösser ist das Bild, sodass sich bei starken Ladungen die Bilder beider Electroden vereinigen. Die Bilder sind meistens sehr scharf, jedoch so zart in den Details, dass sie sich kaum durch eine Zeichnung genau wiedergeben lassen.

Dickere Graphitschichten geben ein Entladungsbild, von dem die Fig. 14 einen beiläufigen Begriff gibt (für durchgelassenes Licht). Der Hauptcharakter des Bildes besteht darin, dass es aus lauter ungemein feinen, scharfen Rippen zusammengesetzt ist, die überall auf der Entladungsrichtung senkrecht stehen („Querstriche“).

Vielleicht steht diese Erscheinung damit im Zusammenhange, dass die Glasplatte rauh ist; denn als ich eine Glasplatte auf der matt geschliffenen Seite versilberte, bekam ich auch bei der Entladung die „Querstriche“, nur waren sie überall noch von einem System darauf senkrechter Linien durchsetzt („Längsstriche“) Fig. 15. Bloss die linke Hälfte ist ganz ausgeführt, die rechte zeigt nur die Längsstriche. Die Aehnlichkeit mit einem System von Potentialcurven und Kraftlinien ist nicht zu verkennen. Spuren von Längsstrichen zeigen sich übrigens auch bei den Graphitschichten, wenn man das Entladungsbild im reflectirten Lichte betrachtet. Auch wenn man die Graphitschicht auf einer ebenen Schieferplatte herstellt, bekommt man die Längsstriche sehr deutlich.

Bei starken Ladungen ist der ganze Zwischenraum zwischen den Electroden mit Querstrichen ausgefüllt. Oft

erstreckt sich dann noch ein lichter dünner Ast, der dunkel eingefasst ist, von einer Electrode zur anderen.

Wird die Graphitschicht dünner, so wird das ganze Bild kleiner, und die Querstriche werden feiner. Zugleich zeigt sich schon ein Unterschied zwischen der positiven und der negativen Electrode (Fig. 16). Das negative Entladungsbild ist kleiner und besteht nur aus Querstrichen, während das positive Bild schon überall scharfe, feine Aeste zeigt.

Bei sehr dünnen Schichten verschwinden die Querstriche vollends. Bei schwachen Ladungen bekommt man an der negativen Electrode nur ein kleines, verwaschenes Fleckchen, an der positiven einen feinen, dünnen Ast. Fig. 17 zeigt ein Bild für stärkere Ladungen der Batterie. Bei sehr starken Ladungen springt zwischen den Electroden ein Funke über, und demzufolge sieht man auf der Russfläche ähnliche Erscheinungen, wie sie schon Antolik und andere als „Gleiten des electrischen Funkens“ ausführlich beschrieben haben.

Nachahmung des Blitzes bei Vorlesungsversuchen. — Erzeugt man die Graphitschichten auf Papier anstatt auf Glas, so kann man auf grossen Papierbogen leicht glänzende Funken von 60—70 mm Länge erhalten, wenn auch die Schlagweite der Batterie klein ist. Jeder Funke lässt seine Spur auf der Graphitschicht zurück.

Ist die Ladung nicht so stark, dass ein Funke zwischen den Electroden überspringen könnte, so zeigt sich um die Electroden eine Unzahl von kleinen, rothgelben Fünkchen, die ziemlich unregelmässig vertheilt sind. Bei starken Ladungen bedecken dieselben fast die ganze Papierfläche. Denselben Versuch kann man auch mit unechtem Goldpapier anstellen. Die Fünkchen sind dann glänzend grün, und man bekommt so im Dunkeln bei stärkeren Ladungen eine prachtvolle Lichterscheinung. Wird das Papier öfter gebraucht, so zeigt es die Erscheinung immer schlechter, indem die Goldfarbe durch die Entladung abgerissen wird, und zwar in langen, unregelmässigen „Querstrichen“. Bei starken Ladungen bekommt man glänzend grüne, laut knallende Funken, und da ihre Länge sehr gross ist, so können dieselben bei Schulversuchen den Blitz veranschaulichen. Damit

die Funken von allen Seiten gesehen werden, stellt man die Papierebene vertical auf.

Bei Verwendung von unechtem Silberpapier zeigt sich eine ganz andere Erscheinung, wahrscheinlich deshalb weil die metallische Schicht eine grössere Dichte und Dicke besitzt, als bei Goldpapier. Ueberhaupt sind in dieser Beziehung die verschiedenen Papiersorten nicht gleich. Bei einer Sorte bekam ich während der Entladung an jeder Electrode eine glänzende verästelte Figur, die ihre Spur auf dem Papier zurückliess. Ausserdem bekam die „Silberschicht“ um jede Electrode herum eine Unzahl von feinen, kreisförmigen Rissen, ähnlich wie es in Fig. 7 die erste Abtheilung des Entladungsbildes zeigt.

Entladung der Batterie durch Mischungen von pulverförmigen Leitern und Isolatoren. — Ich beschreibe die betreffenden Versuche hauptsächlich deshalb, weil sie eigenthümliche Unterschiede zwischen der positiven und der negativen Entladung ergeben haben.

Man gebe in geschmolzene Stearinsäure (von Kerzen) soviel feinen Graphit, dass die Mischung ganz dick wird und kaum mehr fliesst. Nach langem, sorgfältigem Umrühren schüttet man die Mischung auf eine dünne, polirte Metallplatte und bedeckt sie noch mit einer zweiten solchen Metallplatte (oder Spiegelglasplatte). So bekommt man einen 4—5 mm dicken Kuchen von 8—9 cm Durchmesser mit sehr glatter Oberfläche. Die Electroden werden in 4—5 cm Entfernung senkrecht auf den Kuchen aufgesetzt, nach dem man denselben auf eine Ebonitplatte gelegt hat. Das Entladungsbild ist in Fig. 18 dargestellt. Das positive Bild besteht aus lauter feinen, oberflächlichen Oeffnungen und sieht so aus, wie wenn es mit einer sehr feinen Nadel in den Kuchen eingestochen wäre. Die Oeffnungen sind nicht gleich gross; die grössten haben einen Durchmesser von 0,5—1 mm und eine eben solche Tiefe; ihre Form ist unregelmässig. Es scheint bei näherer Betrachtung dieser Oeffnungen, dass dort die Masse des Kuchens von innen heraus gerissen ist. Dies ist schon deshalb nicht unwahrscheinlich,

weil die Entladung ohnehin im Inneren des Kuchens vor sich geht.

Das negative Bild ist grösser als das positive und zeigt gewöhnlich gar keine Oeffnungen, es ist nur deswegen sichtbar, weil die glatte Oberfläche des Kuchens durch die negative Entladung getrübt wird.

Bei stärkeren Ladungen vereinigt sich das positive Bild mit dem negativen. Die Vereinigungsstelle ist sehr deutlich sichtbar und liegt immer näher an der positiven Electrode (beiläufig in einem Drittel des ganzen Electrodenabstandes).

Macht man Mischungen, die immer mehr Stearinsäure enthalten, so schwindet allmählich der Unterschied zwischen positivem und negativem Bild, indem die Zahl der Oeffnungen beim positiven Bilde abnimmt, dafür aber matte Aeste zum Vorschein kommen, wie sie das negative Bild zeigt.

Nimmt man statt der Stearinsäure Olivenöl oder Terpentinöl, so bekommt man weiche, plastische Mischungen, aus denen man auf einer Glasplatte Kuchen machen kann (von 6—8 cm Durchmesser und 5—6 mm Dicke).

Der Kuchen wird schwach mit *Lycopodium* bestäubt, und die Electroden (2 mm dicke, stumpfspitzige Stahldrähte) 0,5 mm tief in die Oberfläche eingedrückt, und zwar in einem Abstand von 4 cm.

Unter der positiven Electrode bildet sich durch die Entladung eine regelmässige kugelförmige Höhlung mit aufgeworfenen Rändern, 2—2,5 mm tief und ebenso breit (Fig. 19). Oft geht von dieser Höhlung noch ein kurzer Ast, der aus oberflächlichen Furchen und Löchern besteht, gegen die negative Electrode (besonders wenn der Kuchen mit Terpentinöl angemacht wurde).

Das negative Bild ist anfangs kaum sichtbar, wird aber nach einigen Secunden immer schärfer. Es besteht aus lauter feinen, dichten Aesten; ohne die vorherige Bestäubung mit *Lycopodium* würde man dasselbe schwerlich sehen können, indem es rein oberflächlich ist.

Drückt man die Electroden nicht in den Kuchen ein, sondern lässt sie 0,5—1 mm von der Oberfläche des Kuchens abstehen, so bekommt man unter der positiven Electrode

keine Höhlung mehr. Dafür zeigt sich ein Ast, der aus Furchen und Löchern zusammengesetzt ist. (Diese Furchen und Löcher sehen gerade so aus, wie wenn sie von kleinen Projectilen herrührten, die von der positiven Electrode in der Richtung gegen die negative Electrode auf die Oberfläche des Kuchens geschleudert würden. Das würde dann mit der Ansicht Reitlinger's übereinstimmen, welcher den Satz aufstellt<sup>1)</sup>, dass bei der Entladung Theilchen von der positiven Electrode losgerissen werden, während das bei der negativen Electrode nicht geschieht.)

Will man die hier beschriebenen Entladungsbilder hervorbringen, so darf der Kuchen weder zu viel, noch zu wenig Oel enthalten. Das lässt sich eben nur durch Probiren erreichen.

2) Versuche betreffs der Firnissschicht des Condensators.

Den gewöhnlichen Condensator mit zwei gefirnissten Metallplatten, wie er bei Electroskopen gebraucht wird, verwendet man noch sehr häufig bei Vorlesungsversuchen. Seine Gebrechen waren schon Volta bekannt; die Firnissschicht wird nämlich leicht electrisch und wirkt dann als Electrophor.<sup>2)</sup>

Meines Wissens gibt es bis jetzt noch keine Versuche, welche das Verhalten dieser Firnissschicht zum Gegenstande hätten, und deshalb dürfte die Beschreibung meiner Versuche nicht überflüssig sein, besonders mit Rücksicht auf den Gebrauch des Condensators bei Schulversuchen.

Man reibe mit einem Stück Leinen die möglichst trockene Firnissschicht der unteren Condensatorplatte I eines Electroskopes (Fig. 20), indem man sie zugleich mit der anderen Hand bei *a* festhält, sodass sie zur Erde abgeleitet ist; natüch zeigt die Platte keine Spur von Electricität. Hierauf setze man die obere Platte II auf; diese Platte darf aber nicht gerieben werden. Hierauf verbinde man beide Platten mit den Fingern (Fig. 20). Da weder die Platte I, noch die Platte II eine Spur von Electricität zeigt, und da nebst dem beide zur Erde abgeleitet sind, so

1) Reitlinger u. Wächter, Wied. Ann. 14. p. 608. 1882.

2) Siehe Riess, Reibungselectricität p. 335 u. 337.



scheint es unmöglich, nach dem Abheben der Platte II eine Divergenz  $\delta$  zu bekommen. Aber gewöhnlich wird man eine Divergenz erhalten, die mitunter so stark ist, dass die Goldblättchen in Gefahr kommen, abzureissen.

Man berühre nun weiter jede Platte für sich ableitend, setze wieder II auf und verbinde beide Platten. Nach dem Abheben der Platte II bekommt man wieder dieselbe Divergenz  $\delta$ . So kann man den Versuch beliebig oft wiederholen.

Lässt man die Platte II aufgesetzt, nachdem man sie vorher mit I verbunden, und ist die Firnissschicht recht trocken, so kann man selbst nach einigen Tagen, ja Wochen eine Divergenz erhalten, sobald man die Platte II abhebt.

Ist aber die Platte II nicht aufgesetzt, so verliert sich die electriche Wirkung der Platte I schon nach mehreren Stunden. Nach Riess<sup>1)</sup> soll ein Bestreichen der Platten mit der Flamme ein Mittel sein, um die Uebelstände zu entfernen, welche daraus entspringen, dass die Firnissschicht electriche wird. Bei guten Firnissschichten hilft jedoch dieses Mittel fast gar nichts, denn ich erhielt oft Divergenzen von  $30^\circ$  selbst dann, nachdem ich die Platte I lange und sorgfältig mit der Weingeistflamme bestrichen hatte.

Abänderungen des Versuches. Anstatt die Platte I zu reiben, könnte man es natürlich mit der Platte II thun. Oder man kann auch beide Platten reiben, jedoch die eine länger und stärker, als die andere. Anstatt beide Platten abzuleiten, kann man sie auch durch einen isolirten Draht verbinden. Oder man kann zuerst die eine, dann die andere Platte ableitend berühren und diesen Vorgang etwa 50 mal wiederholen.

Täuschungen bei Anstellung von Schulversuchen. Die Condensatorplatten werden vor dem Gebrauche gewöhnlich durch Abwischen, Abreiben gereinigt. Sie zeigen selbst nach längerem Reiben keine Spur von Electricität, sodass man gewöhnlich keine Bedenken tragen wird, dieselben zu verwenden. Nun kommen bei den meisten Versuchen die beiden Platten in leitende Verbindung,

1) Riess, Reibungselectricität p. 336.



z. B. beim Volta'schen Grundversuch<sup>1)</sup>, oder z. B. wenn man mittelst des Condensators die freie Electricität an den Polen eines galvanischen Elementes nachweisen will etc. Nun gibt schon, wie man aus dem Früheren ersieht, das vorherige Reiben und Abwischen der Platten leicht eine Divergenz, und da die von der electromotorischen Kraft herrührende Divergenz (beim Volta'schen Versuch) nur klein ist, so kann leicht eine Täuschung unterlaufen. Je besser und je trockener die Firnissschichten sind, desto mehr muss man sich davor hüten, die Platten zu reiben.

Bei Platten von gleichem Metall kann man sich leicht vor Täuschungen sichern, wenn man die Platte II aufsetzt, sie mit I durch die Finger der Hand verbindet und dann abhebt. Zeigt sich keine Divergenz, so kann man den Condensator zu weiteren Versuchen verwenden.

Bei Platten von ungleichem Metall, wie sie zum Volta'schen Grundversuch verwendet werden, ist dieses Mittel nicht ganz einwurfsfrei, weil die Berührung der Finger an der oberen und unteren Platte nicht mehr gleiche electromotorische Kräfte erzeugt. In diesem Falle bleibt nichts anderes übrig, als die Platte nach erfolgter Reinigung 24 Stunden liegen zu lassen, und zwar eine getrennt von der anderen. Bestreichen mit der Weingeistflamme ist nicht anzurathen, weil es, mässig angewandt, fast gar nichts hilft, bei stärkerem Gebrauche aber leicht die Firnissschichten verderben könnten. Nur bei alten, rissigen Firnissschichten zeigt sich die Weingeistflamme wirksam.

Erklärung des Versuches. Reibt man die Firnissschicht mit trockener Leinwand, so wird sie gewöhnlich positiv electrisch. Davon überzeugt man sich leicht, wenn man die Platte I während des Reibens nicht ableitet und rasch mit der Leinwand über die Platte hinfährt (um die Electricität der Platte nicht durch die Leinwand abfließen zu lassen). Die positive electrische Firnissschicht wirkt durch

1) Siehe die Hauptformen dieses Grundversuches, wenn er mit gefirnissten Platten angestellt wird, in der achten Auflage des Müller-Pouillet'schen Lehrbuches der Physik, p. 230 u. 232.

Influenz auf die Metallplatte, und falls letztere abgeleitet ist, bleibt auf derselben fast nur eine Schicht negativer Electricität knapp an der Firnissschicht. Da die Firnissschicht sehr dünn ist, so ist a) die Menge der negativen Influenzelectricität fast gleich der Menge der positiven Electricität der Firnissschicht. b) Die negative Electricität neutralisirt wegen ihrer grossen Nähe die Wirkung nach aussen der positiven electrischen Firnissschicht fast ganz. Die Condensatorplatte wird daher unelectrisch erscheinen. c) Die fast gänzliche Wirkungslosigkeit der Flamme erklärt sich daraus, dass sich die beiden Electricitäten nahezu vollkommen binden, daher von aussen nicht ableitbar sind.

Setzt man nun die Platte II auf, so hat man einen Electrophor. Das übrige ergibt sich daher aus der Theorie des Electrophors, nur haben wir es hier mit einem Electrophor zu thun, dessen Isolatorschicht sehr dünn ist.

Weitere Versuche. Reibt man die Firnissschicht mit trockener Leinwand, so wird sie nicht immer positiv electrisch, denn dies hängt von der Stärke des Druckes und von der Art des Reibens ab. Man kann z. B. die Platte circular reiben oder in geraden Linien in der Richtung eines Durchmessers. So geschieht es oft, dass die Firnissschicht durch Reibung mit Leinen negativ electrisch wird.<sup>1)</sup>

Um mit Sicherheit die Firnissschicht stark electrisch zu machen, nimmt man am besten ein Stück Katzenfell, die Firnissschicht wird dabei stets negativ electrisch. Setzt man dann die Platte II auf und verbindet sie mit I, so bekommt man nach dem Abheben eine negative Divergenz, während die Platte II positive Electricität zeigt.

Rieb ich die Platte I mit der aufgesetzten Platte II, so konnte ich nie eine Divergenz bekommen; ebenso wenn ich die Platte II blos an die Platte I andrückte. In letzterem Falle bekam ich jedoch eine merkliche Divergenz, wenn die Platte II nicht gefirnisst war, in

1) Ueber den Einfluss des Druckes und anderer Umstände bei der Reibung siehe die Arbeit von Riess, Pogg. Ann. 160. p. 588. 1877.

diesem Falle sind nämlich die drückenden Flächen (Firnis und Metall) nicht mehr gleichartig.

Anstatt die Firnissschicht durch Reibung electricisch zu machen, versuchte ich es, ihr von aussen Electricität zuzuführen. Ich verband die Platte I mit einer geladenen Leydener Batterie und belass sie so etwa eine halbe Stunde. Dann entlud ich die Batterie, und verwendete die Platte I in bekannter Weise. Ich bekam keine merkliche Divergenz. Es scheint also, dass die Firnissschicht selbst nach längerer Ladung der Metallplatte keine Electricität annimmt.

Ich versuchte deshalb noch auf andere Art die Firnissschicht zu electricisiren. Dies gelingt leicht mittelst des electricischen Funkens. Man verbinde die Platte I mit dem positiven Conductor einer Electricitätsmaschine und ziehe einige kleine Funken aus der Platte, oder man mache die electricische Spannung so gross, dass die Electricität an den Kanten der Platte von selbst ausströmt. Verwendet man dann die Platte I in bekannter Weise, so bekommt man eine positive Divergenz. Hingegen bekommt man eine negative Divergenz, wenn man die Platte I als Funkenzieher verwendet.

3) Nachweis, dass die jetzige Theorie betreffs der Spitzenwirkung der Flammen unhaltbar ist.

Die jetzige Theorie der electrostatischen Flammenwirkung rührt bekanntlich von Riess<sup>1)</sup> her. Nach Riess sind zwei Fälle zu unterscheiden.

Erster Fall. Körper, die nur glimmen, z. B. Zündschwamm, Kohle etc.

Zweiter Fall. Flammende Körper; bei diesen bildet sich oberhalb der Flamme eine erhitzte Gassäule, welche die Electricität gut leitet. Eine solche leitende Gassäule kann man auch ohne Zuhülfenahme einer Flamme erhalten, und zwar bei der Davy'schen Glühlampe. Eine derartige Gassäule ohne Flamme hat dieselben electricischen Eigenschaften,

1) Siehe Riess, die Lehre von der Reibungselectricität p. 261 u. 266. Historische Bemerkungen findet man in der Abhandl. von Riess, Pogg. Ann. 61. p. 545. 1844, dann in der Arbeit von Holtz, Carl's Repert. 17. p. 269. 1881.

wie eine von der Flamme herrühende Gassäule. Daraus folgt, dass die electrostatische Wirkung der Flamme nicht unmittelbar von der Flamme selbst ausgeht, sondern von der erhitzten leitenden Gassäule über der Flamme.

Nach Riess soll die Wirkung im ersten Falle von festen Spitzen, im zweiten Falle von gasförmigen Spitzen herkommen. Es lässt sich jedoch leicht zeigen, dass auch im ersten Falle die Wirkung nicht von festen, sondern nur von gasförmigen Spitzen herrühren kann.

Riess sagt nämlich betreffs der glimmenden Körper, dass auf denselben durch die unregelmässige Verbrennung an der Oberfläche zahlreiche äusserst scharfe Spitzen entstehen, die in bekannter Art auf die Electricität wirken. Selbst wenn wir die an sich unwahrscheinliche Entstehung so ausserordentlich scharfer Spitzen zugeben wollten, so hätten solche Spitzen keine electricische Wirkung, weil sie von einer leitenden Schicht der Verbrennungsgase umgeben sind; denn ohne Verbrennungsgase gibt es kein Glimmen.

Um zu beweisen, dass die electricische Wirkung wirklich von den Spitzen des glimmenden Körpers herrühre, setzte Riess eine offene Metallröhre von 37 mm Höhe über den glimmenden Körper. Die electricische Wirkung hörte dann auf. Aber dieser Versuch beweist nur, dass die leitende Gassäule, welche von dem glimmenden Körper aufsteigt, beträchtlich kürzer ist, als 37 mm. Das ist nun leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass durch die Abkühlung die Leitungsfähigkeit der Gassäule gänzlich aufgehoben werden kann, sodass nur ein kleiner Theil der Gassäule in unmittelbarer Nähe des glimmenden Körpers leitend ist. Bei flammenden Körpern ist zufolge der bedeutend höheren Temperatur auch die Gassäule auf einer grösseren Strecke leitend.

Riess führt noch einen weiteren Beleg für seine Ansicht an. Es soll nämlich eine gewisse Sorte Zündschwamm (*agaricus* der Eiche) selbst unangezündet electricisch wirksam sein. Riess beruft sich auf einen in Gilbert's Annalen 73. p. 127 beschriebenen Versuch. Allein dieser Versuch bezieht sich auf Electricität von hoher Spannung, wie

sie eine Scheibenmaschine (mit vierfüssiger Glasscheibe) lieferte. Hier handelt es sich aber gerade um Electricität von sehr schwacher Spannung, wie sie bei Ladung von Goldblattelectroskopen in Betracht kommt. Ich habe in dieser Beziehung viele Sorten von Zündschwamm untersucht (darunter höchst feinfaserige), aber nie eine Spur von electrischer Wirkung auf ein Goldblattelectroskop erhalten. Aehnlich ist ja auch die Wirkung einer scharfen Nadel: sehr stark einer Electrisirmaschine gegenüber, ist sie gleich Null bei einem geladenen Electroskop.

Es kann demnach die electrostatische Wirkung glimmender Körper nicht von den festen Spitzen ihrer Oberfläche herrühren, sondern nur von der leitenden erhitzten Gassäule. Dadurch reducirt sich der Fall eins auf den Fall zwei, den wir nun näher untersuchen wollen. Nach Riess bilden sich auf der Gassäule zahlreiche äusserst vollkommene Gasspitzen, sodass wir es hier mit einer electrischen Spitzenwirkung zu thun hätten.

A) Vor allem müssen wir uns einen beiläufigen Begriff von dem Maasse der Spitzenwirkung machen. Es scheint überhaupt, dass man die Grösse der Spitzenwirkung gewöhnlich überschätzt.

Es gelang mir nach vielem Probiren und mehr durch Zufall, auf einer dünnen englischen Nähnael eine schlanke feine Spitze anzuschleifen, die selbst noch bei 200maliger Vergrösserung fast ganz scharf erschien.

Ich näherte vermittelst einer Schraube die Nadel der (ungefirnissten) Kugel eines geladenen Aluminiumblattelectroskopes (Divergenz etwa  $20^\circ$ ) bis auf  $\frac{1}{10}$ , ja  $\frac{1}{20}$  mm, ohne das Electroskop entladen zu können. Es müssten demnach die Gasspitzen, wie sie Riess annimmt, noch bei weitem schärfer sein, als eine solche Nadel.

B) Falls man auch die hydrodynamischen Bedenken gegen die Bildung von Spitzen an einer Gassäule bei Seite lässt, so könnten solche Spitzen aus zwei Gründen nicht scharf sein, und zwar wegen der Diffusion und wegen der Abkühlung. Durch die Abkühlung verliert die Spitze ihre

Leitungsfähigkeit, sie ist also nicht mehr scharf in electrischer Beziehung. Ein Aehnliches gilt von der Diffusion.

C) Die Spitze kann nur dann electrisch wirken, wenn sie selbst electrisch wird. Nun wirkt auf jedes Oberflächenelement eines electrischen Körpers eine zur Oberfläche normale Kraft, welche der electrischen Dichte dieses Elementes proportional ist. Diese Kraft muss also besonders in der Nähe des Spitzenscheitels sehr gross sein. Da nun die Gastheilchen sehr beweglich sind, so müssen sie sich zufolge dieser Normalkräfte nach allen Richtungen zerstreuen. Eine Spitzenbildung ist daher gar nicht möglich.

D) Die Riess'sche Theorie bedarf zur vollständigen Erklärung aller hierher gehörigen Erscheinungen noch eine weitere Hypothese, die jedoch unzulässig ist.

Es handelt sich nämlich darum, folgenden Versuch zu erklären. Auf eine isolirte Metallplatte *ab* (Fig. 21) setzt man eine kleine Weingeistlampe *S* von Blech und stülpt darüber eine offene Metallröhre von 37 mm Höhe, 28 mm Breite. In 10,5 cm Entfernung stellt man eine verticale isolirte Metallplatte *ed* auf (Durchmesser = 11 cm) und verbindet sie mit einem Electroskop. Electrirt man die Platte *ab* mittelst einer trockenen Säule, so zeigt das Electroskop eine Divergenz, die es ohne die Lampe *S* nicht zeigen würde.

Riess erklärt den Versuch auf folgende Art.<sup>1)</sup> Eine von den Spitzen, die auf der Gassäule *S* entstehen, wirkt durch Influenz auf die Platte *ed*, sodass auf einer bestimmten Stelle der Platte, z. B. *f*, die Electricität stärker angehäuft wird, als an den benachbarten Stellen. Dagegen lässt sich wohl nichts einwenden. Aber Riess schliesst dann weiter, dass die Electricität an jener Stelle (z. B. *f*) eine solche Dichte erreicht, dass sie anfängt auszuströmen. Daraus würde dann folgen: Eine electrische Spitze verursacht auf benachbarten Körpern an bestimmten Stellen eine solche electrische Dichtigkeit, dass die Electricität dasselbst in die Luft ausströmt.

1) Riess, Reibungselectricität. § 263.

Das dieser Satz nicht allgemein gültig sein kann, und dass er bei schwachgeladenen Körpern, wie sie hier in Betracht kommen, wohl nie zutreffen wird, bedarf wohl keines besonderen Beweises. Riess führt zwar als Beleg für seine Ansicht einen Versuch an<sup>1)</sup>, aber derselbe bezieht sich wiederum auf Electricität von sehr hoher Spannung und auf Spitzen, die absichtlich stumpf gemacht wurden, um die in Rede stehende Erscheinung hervorzurufen. Der letztere Umstand wäre daher eher ein Beweis gegen die Annahme von Riess.

Nimmt man alles bis jetzt Gesagte in Betracht, so dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die jetzige Theorie der electrostatischen Wirkung der brennenden Körper nicht zu halten ist, indem die Versuche ihres Begründers für dieselbe nicht beweisend sind.

Man kann jedoch diese Wirkung auf eine ungezwungene Art durch folgende Annahme erklären: „Die auf der Oberfläche der Gassäule normalen electrischen Abstossungskräfte zerstreuen sehr rasch die electrischen Gastheilchen nach allen Richtungen, sodass die ganze Umgebung der Flamme in kurzer Zeit von electrischen Theilchen erfüllt wird.“ Daraus erklärt sich dann weiter:

1) Wieso eine Flamme einem electrischen Körper die Electricität entzieht. Denn die Flamme wird auf der dem Körper zugekehrten Seite durch Influenz electrisch, und zwar mit dem Körper ungleichnamig. Die ungleichnamig electrischen Gastheilchen gelangen, noch unterstützt durch die electrische Anziehung, auf den Körper und nehmen ihm die Electricität.

2) Wie man einen Leiter mittelst einer Flamme laden kann durch einen genäherten electrischen Körper, erklärt sich in analoger Weise.

Ich habe betreffs dieser Annahme über die electrosta-

1) Riess, Reibungselectricität. I. Th. p. 260. u. II. Th. p. 127.



tische Wirkung brennender Körper schon mehrere Versuche angestellt, ebenso über die electriche Spitzenwirkung im allgemeinen; ich hoffe, dieselben bald zu beendigen.

Agram, den 9. December 1882.

#### Nachtrag.

Nach Beendigung dieser Arbeit erfuhr ich aus der Mittheilung von Giese<sup>1)</sup>, dass schon van Rees Einwürfe gegen die Voraussetzung von Spitzen an einer Gassäule gemacht hat (1848), und dass weiter Buff<sup>2)</sup> eine ähnliche Annahme betreffs der electriche Wirkung der Flammen gemacht hat, wie ich sie hier angedeutet habe. Ich hatte hauptsächlich die Lehrbücher im Auge, welche die Riess'sche Theorie als vollkommen erwiesen darstellen, und untersuchte deshalb vorzugsweise die Beweiskraft der Riess'schen Versuche. Die Arbeit von Buff scheint wohl bis jetzt übersehen worden zu sein. Uebrigens werde ich auf die Arbeiten von Buff und Giese ohnedies später zurückkommen.

Agram, 9. Februar 1883.

#### VIII. *Einige Bemerkungen über die unipolare Leitung fester Körper; von F. Braun.*

(Aus den Berichten der Ges. zur Beförd. der gesamt. Naturwiss. vom 1. März 1883 mitgetheilt vom Hrn. Verf.).

Im Winter 1877/78 habe ich vor der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften in Marburg einen mit experimentellen Demonstrationen begleiteten Vortrag gehalten, über dessen Inhalt ich auch in den Sitzungsberichten eine knappe Uebersicht gab. Dieser Aufsatz ist von Hrn. G. Wiedemann, dem ich ein Exemplar zuge-

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 1. 236. 519. 1882.

2) Buff, Lieb. Ann. 90. p. 13. 1854.



sendet hatte, in den *Ann. d. Phys. u. Chem.*, 4, p. 476 wieder abgedruckt worden. Obschon ich ihn nicht dafür bestimmt hatte, da er nicht diejenigen Details enthielt, welche ich in diesem Journale zu geben vorhatte, so habe ich ihn doch, nachdem er einmal abgedruckt war, nicht mehr zurückgezogen, andererseits mich aber auch gescheut, die *Annalen* und die Leser mit einer nochmaligen Abhandlung zu behelligen. Dies hat Veranlassung zu Missverständnissen gegeben, wie ich aus einer Dissertation des Hrn. H. Meyer<sup>1)</sup> und insbesondere aus dem Referate ersehe, welches in G. Wiedemann's Werke über „Electricität“ enthalten ist. Ich möchte mir daher gestatten, nochmals auf den Gegenstand zurückzukommen.

Hr. H. Meyer sagt (l. c. p. 23 ff.):

„Die von Braun veröffentlichten Beobachtungen lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen: Der galvanische Widerstand des Psilomelans ist, abweichend vom Ohm'schen Gesetz, abhängig von der Richtung, der Dauer und der Intensität des constanten Stromes. Die Verschiedenheit des Widerstandes für die Richtung scheint mit der Aenderung desselben für die Intensität in einer gewissen, noch nicht näher bekannten Beziehung zu stehen. Bezeichnen wir die eine Richtung mit I, die entgegengesetzte mit II, so gibt es eine Stromintensität, für welche die constante electricische Entladung leichter in der Richtung I erfolgt. Darauf gelangt man zu einer Intensität, für die der Widerstand unabhängig von der Richtung ist; eine noch geringere (oder noch grössere) Stromstärke findet in der Richtung I einen bedeutenderen Widerstand als in der entgegengesetzten. — Ein constanter Strom geht leichter durch den Körper, wenn er denselben schon einige Zeit durchflossen hat, als zu Anfang. — Diese Beobachtungen habe ich gut bestätigt gefunden, ebenso, wie ich glaube, auch die Regel: „Wenn der Oeffnungsstrom eines Inductionsapparates in einer bestimmten Richtung leichter das Mineral durchfliesst, so durchfliesst

1) H. Meyer, Ueber stationäre electricische Strömung in leitenden Flächen und über den galvanischen Leitungswiderstand des Psilomelans. Göttingen bei Dieterich 1880. Vgl. Beibl. 5. p. 199. 1881.

umgekehrt der constante Strom dasselbe leichter in der entgegengesetzten Richtung.“ — Der Druck der umgebenden Luft ist, das scheint durch Braun's Beobachtungen genügend bewiesen, für den Widerstand ohne Einfluss; ebenso wenig können die Aenderungen in electrolytischen Vorgängen ihren Grund haben. — Einem Satze aber, der nach Braun's Ansicht von wesentlichem Interesse ist, glaube ich auf Grund der nachfolgenden Versuche nicht beistimmen zu können, nämlich diesem: „Durchfließt gleichzeitig mit einem Inductionsstrom ein constanter Strom den Körper, so ist nicht nur für den ersteren, sondern auch gleichzeitig für den letzteren der Widerstand verringert.“ „Diese Widerstandsverminderung soll für den constanten Strom 30% und darüber betragen.“

„Die Widerstandsmessungen wurden nach der Wheatstone'schen Methode ausgeführt: die Combination war aus zwei Siemens'schen Originaleinheiten, einem Stöpselrheostaten und dem zu untersuchenden Körper gebildet, als Brücke war ein Galvanometer eingefügt, dessen Spiegel um 3060 mm von der Scala des Fernrohrs abstand. Kleine messingene Zwingen, deren Schraubenspitzen aus Platindrähten (0,7433 mm Durchmesser) gefertigt waren, dienten als Contacte. Zur Vermeidung von Thermoströmen wurden die Psilomelanplatten in einem Eisbade auf constanter Temperatur erhalten. Endlich enthielt der Stromkreis einen zweiten Rheostaten, wodurch die Intensität des von einem Bunsen'schen Becher erzeugten Stromes beliebig geändert werden konnte. Den Inductionsstrom lieferte, wenn ein solcher gebraucht wurde, ein Rotationsinductor, dessen Magnet durch Gewichte in beliebig rasche Drehung versetzt werden konnte.“

„In keiner seiner Abhandlungen hat Braun angegeben, welche Lage die Electroden des constanten Stromes zu denen des Inductionsstromes inne hatten.“

Hr. Meyer unterscheidet und prüft nun drei Fälle. Ich habe nur den einen Fall untersucht, wo constanter und inducirter Strom dieselben Electroden haben. Hr. Meyer findet für diesen kein sicheres Resultat. Es zeigen sich kleine

Änderungen im scheinbaren Widerstande, aus denen er aber bei weiterer Discussion eher einen Widerspruch gegen meine Resultate, als eine Bestätigung derselben glaubt ableiten zu müssen. Hr. Meyer hat sich aber auch sehr ungünstige Bedingungen hergestellt. Denn:

1) Bei seiner Anordnung geht nur ein Bruchtheil des Inductionsstromes durch den Psilomelan.

2) Nennt man  $w_1$  den Widerstand des Psilomelans,  $w$  denjenigen der Inductionsrolle, so bestimmt Hr. Meyer eine Grösse  $w_2$ , welche mit  $w_1$  und  $w$  zusammenhängt durch die Beziehung:

$$\frac{1}{w_2} = \frac{1}{w} + \frac{1}{w_1},$$

und zwar ist, wie aus seinen Zahlen hervorgeht, nahezu:

$$\frac{1}{w_1} = \frac{1}{500} = 0,002, \quad \frac{1}{w} = \frac{1}{125} = 0,008,$$

also diejenige Grösse, deren Änderung gesucht ist, viermal kleiner, als der zweite Summand, welcher gleichzeitig mit bestimmt wird.

3) Hr. Meyer benutzt einen Sinusinductor, und für dessen Ströme ist der Widerstand voraussichtlich nicht so verschieden von demjenigen für den constanten Strom, wie bei den ihre Intensität viel rascher ändernden Oeffnungs- und Schliessungsströmen eines gewöhnlichen Inductionsapparates.

4) Trotzdem würde man aus den Versuchen des Hrn. Meyer einen viel bestimmteren Schluss ziehen können, wenn er direct abgelesene (relative) Intensitäten im Brückendraht angäbe, speciell auch die Ablenkung, welche der Inductionsstrom allein hervorbrachte.

Was nun meine Versuchsanordnung betrifft, so waren die Apparate, wie folgt, angeordnet: Der Strom einer constanten Kette durchfloss einen ausgespannten Draht  $\alpha\beta\gamma$ ; mittelst Quecksilbernäpfchen, welche dem Drahte (Neusilber) aufgeschoben waren, wurde von demselben Strom abgenommen. Von  $\alpha$  aus ging der eine Stromzweig durch einen Stöpselrheostaten  $R$  und die eine Rolle  $M_1$  einer Wiedemann'schen Bussole mit Siemens'schem, fast aperiodischem

Glockenmagnet nach einem Punkte  $\beta$  des ausgespannten Drahtes zurück; ein zweiter Stromzweig ging gleichfalls von  $a$  aus, aber durch eine secundäre Inductionsspirale  $S$  (18 S.-E.; Drahtdicke etwa 1 mm), den Psilomelan  $P$  (etwa 150 S.-E.) und die andere Rolle  $M_2$  der Bussole und von da gleichfalls nach  $\beta$  zurück. Der Strom durchfloss die Rollen  $M_1$  und  $M_2$  der Bussole so, dass sie als Differentialgalvanometer wirkte. In der Spirale  $S$  befand sich eine primäre Spirale und in dieser meist noch ein Bündel sehr dünner Eisendrähte (Blumendraht). Die primäre Spirale war mit in den primären Stromkreis eines kleinen Inductionsapparates, welcher den Unterbrecher abgab, eingeschaltet. — Es wurde nun so verfahren: Erst wurde im Rheostaten  $R$  soviel Widerstand eingeschaltet, dass der Multiplicator beim geschlossenen constanten Strome nahezu auf Null stand, resp. eine kleine Ablenkung  $\varphi_1$  gab. Dann wurde der constante Strom unterbrochen und der Inductionsstrom erregt. Der Multiplicator nahm eine Ablenkung  $\varphi_2$  an. Wurde nun der constante Strom geschlossen, so hätte man, wenn der Widerstand für den constanten Strom ungeändert gewesen wäre, eine Ablenkung beobachten müssen, die bei der gegebenen Versuchsanordnung — wovon ich mich durch directe Controlversuche überzeigte — mit ausreichender Genauigkeit gleich  $\varphi_1 + \varphi_2$  gesetzt werden kann. Statt dessen fand sich eine davon sehr erheblich abweichende Einstellung  $\Phi$ .

Richtung des const.   induc. Stromes		Ablenkungen durch				$\Phi - (\varphi_1 + \varphi_2)$
		Const. Strom $\varphi_1$	Induc. Strom $\varphi_2$	Const. + induc. Strom. berechnet $\varphi_1 + \varphi_2$	beobachtet $\Phi$	
I	I	0	-28	-28	+126	+154
			-28	-28	+128	+156
			+10	-21	+131	+152
II	I	+8	-45	-37	+245	+282
			-46	-38	+246	+284
II	II	+5	-82	-77	+122	+199
			+1	-84	+121	+205
I	II	+1	+73	+74	+243	+169
			+77	+78	+244	+166

Ich habe im Obigen einige Zahlen gegeben und bemerke nur noch, dass die relativen Richtungen des constanten Stromes, der durch die Spirale  $S$  ging, und des erregenden primären Stromes gleichfalls geändert wurden, ohne dass sich eine Aenderung der Resultate gezeigt hätte. Die für constanten Strom nahezu compensirenden Widerstände des Rheostaten lagen zwischen 170 und 177 S.-E.

Bei constantem Strom entsprachen einer Aenderung  $\Delta R$  des Rheostatenwiderstandes die folgenden Ablenkungen  $\varphi_3$  des Multiplicators:

$\Delta R$	-10	-30	-40	-50	-60	-70	-80 S.-E.
$\varphi_3$	-20	-73,5	-107	-142	-178	-222	-276 Scalentheile

Der Widerstand des Psilomelans betrug etwa 150 S.-E., die Aenderung des Widerstandes etwa 50 bis 80 S.-E. Die hier mitgetheilten Beobachtungen beziehen sich auf eine Psilomelanplatte, an welcher die von mir beschriebenen Contactschrauben (mit Platinspitze, wie sie auch Hr. Meyer benutzt hat) befestigt waren; sie hatte bereits über zwei Tage im trockenen und möglichst vollkommenen Vacuum einer Quecksilberluftpumpe gestanden. Die Ablesungszahlen (sowohl für constanten als inducirten Strom, als endlich beide zusammen) änderten sich nicht um einen Scalenthail, als ich Luft langsam einströmen liess. Natürlich ist dazu erforderlich, dass die Unterbrechungen des Inductionsapparates sehr regelmässig erfolgen. Diese Zahlen dürften wohl genügen, meine Behauptung zu rechtfertigen, dass der Widerstand sich um volle 30% und darüber ändern kann, wenn gleichzeitig ein Inductionsstrom das Mineral durchfliesst.

Auch Bemerkungen von Hrn. Wiedemann zeigen mir, dass ich in meiner Darstellung bisweilen etwas ausführlicher hätte sein sollen; z. B. sagt Hr. Wiedemann in seinem angeführten Werke: „Bei Verbindung der Krystalle nach dem Durchleiten des Stromes mit einem Galvanometer zeigt die Abwesenheit eines Ausschlages an (wobei freilich der grosse Widerstand der Schwefelmetalle von Einfluss sein kann), dass weder thermoelectrische Erregungen, noch Zersetzungen die Ursache dieser Erscheinungen sind.“

Das Bedenken, welches Hr. Wiedemann äussert, ist

unbegründet. Es handelte sich für mich um die beiden folgenden Fragen: 1) Kann eine electromotorische Kraft, welche durch Erwärmung oder Abkühlung der Contactstellen entsteht, indem sie sich algebraisch zur electromotorischen Kraft der Kette addirt, die gefundenen Erscheinungen hervorrufen? 2) Kann eine derartige Erwärmung oder Abkühlung, indem sie vielleicht die Innigkeit des Contactes oder den specifischen Widerstand des Minerals an der Contactstelle ändert, die Beobachtungen erklären?

Frage 1 betreffend, habe ich bemerkt<sup>1)</sup>: a) dass zur Prüfung auf die thermoelectrische Erregung ein Multiplicator „von passender Empfindlichkeit (Widerstand)“ benutzt wurde; b) gleich darauf ist angegeben, in welcher Weise ich die Prüfung an demselben Multiplicator vornahm, an welchem die Stromintensitäten gemessen wurden, und zwar ohne allen Zeitverlust (wie ihn das Umschlagen einer Wippe verursachen würde); c) ist angeführt<sup>2)</sup>, dass thermoelectrische Kräfte von  $\frac{1}{3}$  Bunsen angenommen werden müssten, um die Erscheinung zu erklären, wenn anders diese Erklärung principiell möglich wäre. d) Diese Versuche beziehen sich auf einen Fall, wo der von Hrn. Wiedemann durchweg als gross vorausgesetzte Widerstand der Schwefelmetalle, wie ich daselbst ausdrücklich hervorgehoben habe, verhältnissmässig klein war, nämlich „fast 2 S.-E.“ betrug.<sup>3)</sup>

Frage 2 betreffend, habe ich nachgewiesen<sup>4)</sup>, dass in Versuchen, bei welchen der Strom absichtlich lange (nämlich, wie ich nachträglich bemerke, über 10 bis 15 Minuten) geschlossen wurde, die Temperaturerhöhung infolge der Joule'schen Wärme noch nicht 1° C. betrug, die Peltier'sche Wärme aber dieser gegenüber sehr gering war; dass andererseits künstliches Erwärmen der einen Electrode (durch kochendes Wasser) die Erscheinungen nicht wesentlich geändert habe.

Wenn Hr. Wiedemann weiterhin in seinem Werke

1) Braun, Pogg. Ann. 153. p. 557. 1874.

2) l. c. p. 560.

3) l. c. p. 558.

4) Braun, Wied. Ann. 1. p. 103. 1877.

referirt: „Auch kann der Widerstand bei längerem Durchleiten des stärkeren Stromes wachsen, sodass er dann auch für schwächere Ströme grösser ist, wobei er indess allmählich, wenn auch nicht auf die frühere Grösse abnimmt“<sup>1)</sup>, so finde ich in meinen Publicationen dies letztere nirgends angegeben; dagegen möchte ich diesem Satze den folgenden meiner Arbeit entnommenen<sup>2)</sup> gegenüberstellen: „Dabei kann es kommen, dass bei der grösseren Stromstärke der Widerstand mit der Zeit zunahm, beim Zurückgehen auf die kleinere Intensität aber doch kleiner ist, als er vorher bei derselben Intensität war“ (nun folgen Zahlenangaben). Diese Beobachtung habe ich besonders hervorgehoben; denn sie scheint mir ausser Zweifel zu setzen, dass, wenn auch bei längerem Stromdurchgang sicher Erwärmungen an der Contactstelle vorhanden sind, doch auch eine von der dadurch bewirkten wesentlich verschiedene Widerstandsänderung angenommen werden muss.

Wenn ferner Hr. Wiedemann sagt: „Dagegen dürfte ein Uebergangswiderstand an den Contactstellen wesentlich wirken, da sich bei Vergrösserung derselben, welche durch grössere Quecksilbernäpfe herzustellen ist, trotz der Verbreiterung der Strombahn im Krystall die Stromintensität nicht wesentlich ändert“ — so ist dies gerade das Gegentheil von dem, was man beobachtet, und was ich gesagt habe. In der That gelingt es leicht durch Vergrösserung einer Contactfläche (wenn die andere sehr gross ist), z. B. durch mehr oder weniger starkes Aufdrücken eines mit Stanniol überzogenen Lederbausches auf eine polirte Schwefelkiesplatte, den Widerstand von 1000 S.-E. auf 10 S.-E. und darunter zu bringen. Trotzdem rühren die Erscheinungen von einem specifischen Uebergangswiderstande her, der sich, ebenso wie bei der Flamme, nicht aus dem Ohm'schen Gesetz berechnet, wie ich dies auch ausgesprochen habe: „Die Erscheinungen sind jedenfalls meistens, wenn nicht immer, bedingt durch die Uebergangsstelle. An derselben befindet sich ein sehr beträchtlicher mit der Stromstärke veränder-

1) G. Wiedemann, *Electricität* p. 556.

2) Braun, *Wied. Ann.* 1. p. 107. 1877.



licher Widerstand. Dies ist zu schliessen aus Folgendem“ (und nun folgen eine Reihe von experimentellen Beweisen). Ich habe auf diesen Widerstand und seine Analogie mit dem Uebergangswiderstand bei Gasen immer und immer wieder hingewiesen, und die experimentelle Aufgabe bestand darin, zu beweisen, dass dieser Widerstand bei den festen Körpern nicht durch Luftschichten bedingt sei.<sup>1)</sup>

Hr. Wiedemann schliesst sein Referat ab mit den Worten: „Die einzelnen Erscheinungen sind also äusserst unregelmässig und unbestimmt, sodass sich die voraussichtlich secundäre Ursache derselben (verschiedener Contact der Electroden und entsprechende Oberflächenveränderung an den Contactstellen, Herstellung von Contacten an discontinuirlichen Stellen im Innern durch die Erwärmung, resp. Schmelzung u. s. f.) noch nicht feststellen lassen.“ Dem gegenüber möchte ich Folgendes bemerken:

1) Bei allen untersuchten Materialien (ihr Widerstand mag mit der Stromstärke und mit Erwärmung ab- oder zunehmen) hat sich bis jetzt ausnahmslos gefunden, dass der Oeffnungsstrom des Inductionsapparates leichter hindurchfliesst wie der Schliessungsstrom. Diese Erscheinung könnte daher vielleicht von allgemeinerer Gültigkeit sein. Auch die p. 2 dieser Arbeit erwähnte Beziehung zwischen Inductionsstrom und constantem Strom, selbst wenn sie sich nur für gewisse extreme Fälle gültig zeigen sollte, erscheint nicht ganz ohne Interesse. Wenn die Erscheinungen aber, unter scheinbar wenig geänderten Bedingungen (z. B. an demselben Mineralstück bei geänderter Lage der Electroden) sich quantitativ so erheblich ändern, so darf dies bei der bekannten Schwierigkeit, von noch dazu undurchsichtigen Mineralien homogene Stücke zu bekommen, nicht so sehr verwundern. Eine Erklärung für die Beobachtungen wage ich heutigen Tages ebenso wenig zu geben wie früher; betonen muss ich nur immer wieder, dass sie nicht durch anderweitig bekannte Thatsachen erklärt werden können. Insbesondere muss ich

2) die Ansicht, dass Erwärmung, Schmelzung u. s. w. die Ursache derselben sei, durchaus zurückweisen. Ich will

1) Vgl. u. a. die Beweise I, c. p. 99.



mich nicht damit aufhalten, den Nachweis zu führen, dass meine — wenn auch nicht in der gewünschten Ausführlichkeit — publicirten Beobachtungen das Material enthalten, um sich jedenfalls über die Grössenordnung der in Betracht kommenden Erwärmungen zu orientiren. Ich beschränke mich vielmehr darauf, einige Beobachtungsreihen vorzulegen, welche ich neuerdings angestellt und auch hiesigen Fachgenossen, von welchen ich nur Hrn. Kundt anzuführen mir gestatte, gezeigt habe.

Auf die hochpolirte Fläche eines Stückes Psilomelan waren die früher von mir beschriebenen Contactzwingen (welche nur in einer sehr kleinen Fläche berühren) so fest aufgeschraubt, als es die Festigkeit des Materials zuließ, d. h. sie sassen so fest darauf wie eine Klemmschraube auf hartem Metall. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie die oben beschriebene: Differentialverzweigung durch die beiden Rollen einer Wiedemann'schen Bussole. Anfang und Ende eines jeden der beiden Zweige hatten eine Potentialdifferenz von 0,08 Bunsen, welche aber momentan durch Ausheben eines als Nebenschluss dienenden kleinen in Quecksilbernäpfe tauchenden Widerstandes (etwa 0,1 S.-E.) auf 1 Bunsen gebracht werden konnte. Die Beobachtungsweise ist nun folgende: Man gleicht bei der kleinen electromotorischen Kraft die Widerstände in den beiden Zweigen so ab, dass die Intensität im Rheostaten noch überwiegt und der Multiplicator eine kleine Ablenkung nach der einen Seite von der Ruhelage aus, in den folgenden Beispielen nach abnehmenden Zahlen zeigt; man erhöht dann plötzlich die electromotorische Kraft in beiden Zweigen (durch Entfernung des Kurzschlusses von 0,1 S.-E.); der Multiplicatorspiegel sollte weiter nach abnehmenden Zahlen gehen — er schlägt aber sofort nach zunehmenden Zahlen aus. Einen derartigen Versuch habe ich z. B. auch in der Naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig gezeigt und in den Sitzungsberichten dieser Gesellschaft abdrucken lassen.

In den Tabellen gibt die Spalte: „Ablenkung berechnet“ diejenige Einstellung an, welche man würde erhalten haben, wenn der Psilomelan sich wie metallischer Widerstand ver-

hielte; die Ablenkungen sind dabei den Stromintensitäten proportional gesetzt, was natürlich bei so grossen Winkeln nicht mehr streng zulässig ist.

Tabelle I.

Bei der kleinen Intensität compensiren 8700 S.-E., bei grosser Intensität 4645 S.-E.; diese 4645 S.-E., welche also bei grosser Intensität die Ablenkung Null ergeben, rufen umgekehrt beim Zurückgehen auf die kleine Intensität die Ablenkung — 85 Sc. hervor. — Die Ablenkungen für kleine Intensität ändern sich bei geschlossenem Strome im Laufe von 2 Minuten nicht messbar, für grosse Intensität während der gleichen Zeit um etwa 1 bis 2 Selth. — Die Zeit, welche zwischen Stromschluss und Ablesung des Multiplicators besteht, beträgt etwa 6 Sekunden.

Im		Electromotorische Kraft		
linken	rechten	0,08 Bunsen	1 Bunsen	Ablenkung
Stromzweig		Ablenkung	berechnet	beobachtet
Psilomelan	8000 S.-E.	— 9 Selth.	— 123	+ (über die Scala)
"	6000 "	— 45 "	— 630	+ 366
"	5000 "	— 74 "	— 1036	+ 163

Tabelle II<sub>a</sub>.

Andere Stelle der Psilomelanplatte. — Widerstand für 0,08 Bunsen grösser als 20000 S.-E.; indirect berechnet ergibt er sich zu etwa 40000 S.-E. Bei grosser Intensität compensiren 6900 S.-E.

Im		Electromotorische Kraft			
linken	rechten	0,08 Buns.	1 Bunsen	Ablenkung	
Stromzweig		Ablenkung	berechnet	beobachtet	Differenz
Widerst. ∞	20000 S.-E.	— 39	—	—	
Psilomelan	20000 "	— 17	— 238	+ (üb.d.Scala)	
"	9500 "	— 54	— 756	+ 325	+ 1080
"	6500 "	— 89	— 1246	— 89	+ 1160

Wer die Erscheinungen sieht, wird kaum in Zweifel sein können, dass der einer gewissen Stromintensität zugehörige Widerstand sich sofort herstellt; der Multiplicatorspiegel zeigt z. B. bei Vergrösserung der Stromstärke nicht die mindeste Zuckung erst nach weiter abnehmenden Zahlen, sondern schlägt sofort nach zunehmenden Zahlen aus. Um mich aber nicht auf diese qualitativen Angaben beschränken zu müssen, hatte ich einen Theil des Hauptstromes durch

ein Pendel gebildet, dessen Spitze ich je einmal durch eine Quecksilberrinne konnte durchschlagen lassen. — Im einen Stromzweig befanden sich 20000 S.-E., im anderen der Psilomelan; bei kleiner Intensität zeigte der Multiplicator für dauernden Stromschluss — 17 Selth., diese hätten bei grosser Intensität in — 238 Selth. übergehen müssen; aber auch bei möglichst kurzer Schliessungszeit gab der Multiplicator sofort einen Ausschlag nach wachsenden Zahlen. Ich führe an: 1) die Anfangsamplitude des Pendels; 2) die aus der Breite der von der Pendelspitze durchlaufenen Quecksilberkuppe, Schwingungsdauer und Anfangsamplitude berechnete Schliessungszeit; 3) den ersten Ausschlag, welchen der Multiplicator zeigte; 4) die Wärmemenge, welche der Strom während dieser Zeit im Psilomelan nach dem Joule'schen Gesetz entwickelt; um unnöthige Nullen zu vermeiden, gebe ich sie in Milligramm-Calorien. Die eine Spalte gibt diese Wärme, wenn man den Widerstand gleich 6900 S.-E. setzt, die zweite, wenn man ihn zu 40000 S.-E. annimmt. Die angeführten Zahlen bezeichnen also das Maximum und Minimum der Wärmemenge, welche man erwarten darf.

Tabelle II<sub>b</sub>.

Alles wie bei Tabelle II<sub>a</sub>. Electromotorische Kraft 1 Bunsen. Im rechten Zweig 20000 S.-E.

Anfangsamplitude des Pendels	Schliessungs- dauern	Ausschlag des Multiplicators	Milligramm-Calorien	
			$w = 6900$	$w = 40000$
10°	0,036 Sec.	+ 40 Selth.	0,021	0,0036
20	0,018 „	+ 18 „	0,010	0,0018
30	0,012 „	+ 11 „	0,007	0,0012
60	0,006 „	+ 6 „	0,003	0,0006
Schmälere Quecksilberrinne.				
10°	0,016 Sec.	+ 15 Selth.	0,009	0,0016
30	0,005 „	+ 5 „	0,003	0,0005
60	0,0024 „	+ 2 „	0,002	0,0002

Wenn ich noch hinzufüge, dass 6900 S.-E., welche für dauernd geschlossenen starken Strom den Widerstand des Psilomelans compensirten, auch für kurz dauernden Schluss keine Ablenkung gaben (wovon man sich am besten über-

zeugt, wenn man das Pendel allmählich ausschlagen lässt), so zeigen diese Zahlen, dass jedenfalls in einer Zeit, welche kleiner als  $\frac{1}{500}$  Secunde ist, d. h. innerhalb derjenigen Grenzen, in welchen ich messend die Erscheinungen verfolgen konnte, der Widerstand denjenigen Werth annimmt, welcher ihm für die betreffende Stromstärke zukommt. Für noch kleinere Schliessungszeiten habe ich nur qualitativ mich vom gleichen Verhalten überzeugen können.

Strassburg i. E., Januar 1883.

**IX. Ueber die elliptische Polarisation der von Metallen reflectirten Wärmestrahlen;  
von H. Knoblauch.**

(Mitgetheilt der physikal. Section der 55. Naturforscherversammlung zu Eisenach 20. September 1882.)

Die Wärmestrahlen der Sonne, durch einen Heliostat in constanter horizontaler Richtung erhalten, wurden durch ein in dem Fensterladen angebrachtes Nicol'sches Prisma unter  $45^\circ$  gegen den Horizont linear polarisirt. Werden diese Strahlen von einem (um eine verticale Axe drehbaren) Metallspiegel zurückgeworfen, so geht die ursprünglich geradlinige Aetherschwingung in eine elliptische über, welche je nach dem Einfalls-, resp. Reflexionswinkel ihre Form und Stellung gegen die (horizontale) Reflexionsebene ändert. Der Vortragende hatte sich die Aufgabe gestellt, diese Aenderung der Form und Stellung der Schwingungsellipse für verschiedene Incidenz der Strahlen bei der Zurückwerfung von Metallen genauer zu ermitteln.

I. Zu dem Ende wurden die reflectirten Sonnenstrahlen durch ein zweites Nicol'sches Prisma hindurchgelassen, welches vor einer mit Multiplicator verbundenen Thermosäule aufgestellt war. Der Hauptschnitt dieses analysirenden Nicols wurde der Reihe nach auf  $0^\circ$ ;  $22,5^\circ$ ;  $45^\circ$ ;  $67,5^\circ$ ;  $90^\circ$ ;  $112,5^\circ$ ;  $135^\circ$ ;  $157,5^\circ$  eingestellt und für jede dieser Stellungen die

Intensität der hindurchgehenden Wärme an dem Thermomultiplicator abgelesen.

Zog man aus den so beobachteten Werthen die Quadratwurzel, so erhielt man den Werth für die jedesmalige lineare Schwingung, welche mit der Ebene des gedachten Nicolhauptschnittes zusammenfiel.

Um ein Gesamtbild aller dieser Componenten zu gewinnen, wurden ihre Werthe in einen in sechzehn Theile getheilten Kreis der Art eingezeichnet, dass der Werth für  $0^\circ$  von der Mitte aus sowohl nach  $0^\circ$  als nach  $180^\circ$  hin; der für  $22,5^\circ$  gefundene sowohl nach  $22,5^\circ$  als nach der entgegengesetzten Seite  $202,5^\circ$ ; der Werth für  $45^\circ$  sowohl auf dem Radius  $45^\circ$  als auf dessen Verlängerung  $225^\circ$  u. s. w. aufgetragen wurde. Die Curve, welche aus der Fixirung dieser sechzehn Punkte hervorging, war bei geringeren Einfallswinkeln (zwischen Strahl und Normale auf dem Spiegel gemessen) lang gestreckt und zeigte in der Mitte eine Einschnürung. Mit wachsendem Einfallswinkel verminderte sich sowohl ihre Excentricität wie der Grad dieser Einschnürung, welche bei einigen Metallen sogar (bei Winkeln über  $70^\circ$ ) völlig verschwand. Bei grösseren Incidenzen (z. B.  $80^\circ$  und darüber) nahm die Excentricität der Curve wieder zu, und zugleich verengte sie sich in der Mitte mehr und mehr; dergestalt, dass schliesslich, wie bei dem Einfallswinkel  $0^\circ$ , so auch bei  $90^\circ$  die Curve in zwei sich berührende Kreise überging. Für einen und denselben Incidenzwinkel bildete die Summe der Quadrate je zweier senkrecht aufeinander stehender radii vectores (z. B. die Summe der Quadrate der auf  $22,5^\circ$  und  $112,5^\circ$ ; auf  $45^\circ$  und  $135^\circ$  u. s. w. gegebenen Werthe) eine constante Grösse. Der absolute Werth dieser constanten Summe der Quadrate der zu einander rechtwinkligen radii vectores nahm, wenn zwar nicht proportional, mit von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  wachsendem Einfallswinkel zu.

Die bezeichneten Eigenschaften der Curve deuten darauf hin, was die eingehendere Betrachtung in allen Consequenzen nachweist, dass dieselbe die „Fusspunktcurve“ einer Ellipse, d. h. die continuirliche Reihe der sogenannten „Fusspunkte“ ist, an welchen ein von der Mitte der Ellipse ge-

zogener radius vector rechtwinklig von je einer der an die Ellipse gezogenen Tangenten getroffen wird.<sup>1)</sup> In dem vorliegenden Falle war aber die betreffende Fusspunktcurve diejenige, welche der fraglichen Schwingungsellipse angehörte. Da nun die Axen beider: der Ellipse und ihrer Fusspunktcurve identisch sind, so war nach Bestimmung der letzteren die gesuchte Ellipse, welche nach der Vorstellung der elliptischen Polarisirung die Aethertheilchen nach der Reflexion von den Metallen durchlaufen, in jedem einzelnen Falle gefunden.

Beim Arsen, Gold, Cadmium, Kobalt, Messing, Silber, Stahl, Zink sind diese Ellipsen für charakteristische Einfallswinkel graphisch dargestellt und die Zeichnungen von dem Vortragenden vorgelegt worden. Bei Arsen und Kobalt war das kleinste Axenverhältniss 18:10; beim Stahl 17:10; für Cadmium und Zink 15:10; bei Gold und Silber ca. 11,5:10. Unter anderem zeigte sich ferner die Eigenthümlichkeit, dass beim Messing für einen Einfallswinkel von etwa  $73,75^\circ$  die Fusspunktcurve ein Kreis, mithin auch die zugehörige Ellipse ein Kreis wurde, der einzige Fall, in welchem beide miteinander identisch sind: der Fall der circularen Polarisirung. Es bildet dies einen interessanten Grenzfall gegenüber dem oben gedachten, in welchem die Fusspunktcurve in zwei sich berührende Kreise, ihre Ellipse demgemäss in eine gerade Linie überging: der Fall der linearen Polarisirung, welche bei der Incidenz  $0^\circ$  beginnt und bei der Incidenz  $90^\circ$  endet, und die bei der Zurückwerfung der Wärmestrahlen an nicht metallischen Körpern wie Glas sich durchweg bei jeder Incidenz erhält,

1) Zum richtigen Zeichnen dieser Fusspunktcurven diente ein eigens dazu construirtes Instrument, welches darauf beruht, dass ein rechter Winkel, dessen einer Schenkel durch einen Brennpunkt der Ellipse geht, und dessen Scheitel in einem mit der grossen Halbachse der Ellipse beschriebenen Kreise fortrückt, mit seinem anderen Schenkel die Ellipse tangirt. Befindet sich nun auf diesem, mit Schlitz versehenen Schenkel ein Bleistift, welcher gleichzeitig in einem rechtwinklig dagegen gerichteten geschlitzten Radius geführt wird, so beschreibt dieser Stift eine Fusspunktcurve.

wobei sich die beiden Kreise nur mit wachsendem Einfallswinkel vergrössern.

II. Ausser den Formveränderungen, welche die — durch Intensitätsmessung hinter dem analysirenden Nicol, Ausziehen der Quadratwurzel aus den beobachteten Zahlen und Eintragung dieser Wurzelwerthe nach obiger Angabe gewonnene — Fusspunktcurve durchläuft, erfährt dieselbe bei der Zunahme des Einfallswinkels auch eine continuirliche Drehung. Die lange Axe derselben, bei der Incidenz  $0^\circ$  unter  $45^\circ$  gegen die horizontale Reflexionsebene gestellt, richtet sich allmählich immer mehr auf, bis sie bei dem sogenannten Haupteinfallswinkel senkrecht auf dieser Ebene steht; nach Ueberschreitung des Polarisationswinkels dreht sie sich in dem vorigen Sinne weiter und erreicht so bei der Incidenz  $90^\circ$  wieder eine Stellung von  $45^\circ$ , welche aber gegen diejenige bei der Incidenz  $0^\circ$  rechtwinklig gekreuzt ist. Der Grad dieser Drehung ist caeteris paribus bei den verschiedenen Metallen verschieden und wird wesentlich durch ihren Polarisationswinkel bedingt. Eine besondere Erscheinung bietet wieder das Messing dar. Bei diesem erhält sich die lange Axe der Curve unverändert auf  $45^\circ$ , während der Einfallswinkel von  $0^\circ$  bis ca.  $73,75^\circ$  wächst, wobei die Curve zu einem Kreise wird; dann springt ihre, bei Streckung der Curve wieder auftretende, lange Axe plötzlich um  $90^\circ$  weiter und verharrt in dieser Stellung bis zur Incidenz  $90^\circ$ .

Ganz dasselbe, was soeben bezüglich der Fusspunktcurve gesagt ist, gilt natürlich auch von der Drehung der ihr zugehörigen Schwingungsellipse.

Die verschiedenen Stellungen derselben bei den vorgenannten Metallen wurden in Zeichnungen dargestellt, im einzelnen erläutert und charakteristische Fälle besonders hervorgehoben.

Diese Drehung der Schwingungsrichtung erfolgt auch bei nicht metallischen Körpern, z. B. dem Glase, bei welchem die Schwingung linear bleibt.

III. Die Beantwortung der Frage nach Form und Stellung der durch Reflexion von Metallspiegeln gestalteten Wärmeellipse führte unerwartet noch zu anderen Ergebnissen.



Diese Ellipse hatte bei ihren Formübergängen innerhalb der Versuche mit einem und demselben Metall stets die geringste Excentricität gezeigt und sich bei ihrer Drehung mit der langen Axe stets senkrecht auf die Reflexionsebene gestellt, wenn der Einfallswinkel der Wärmestrahlen gleich dem Polarisationswinkel wurde. Aus beiden Vorgängen erwuchs demnach ein neues Mittel zur Bestimmung dieses Winkels. Die graphische Darstellung zeigte jede Zunahme des Axenverhältnisses der Curve an, und auf noch empfindlichere Weise machte sich die kleinste Abweichung von der verticalen Stellung der Ellipse bemerkbar. So ergab sich jener Haupteinfallswinkel für Messing gleich  $73,75^\circ$ ; für Arsen, Gold und Cadmium  $76,25^\circ$ ; für Silber, Stahl und Zink  $77,5^\circ$ ; für Kobalt  $79^\circ$ , immer grösser als der betreffende Polarisationswinkel der Lichtstrahlen mittlerer Brechbarkeit.

Es liegt in diesem grösseren Polarisationswinkel und der daraus folgenden stärkeren Brechung der vorzugsweise thermisch wirkenden sogenannten ultrarothten Strahlen eine neue Bestätigung der anomalen Dispersion der Metalle. Der grössere oder geringere Unterschied des Polarisationswinkels jener dunkeln Wärmestrahlen und der mittleren sichtbaren gibt aber auch einen Anhalt für die Farbenzerstreuung der Metalle, welche sich unter jenen bei Gold und Silber am grössesten, am geringsten bei Stahl und Arsen zeigt.

#### X. Die Fluorescenz des Joddampfes; von E. Lommel.

Fluorescenz wurde bisher nur an festen und flüssigen Substanzen beobachtet. Es ist die Frage von Interesse, ob nicht auch gasförmige Körper der Fluorescenz fähig seien.

Um dieser Frage näher zu treten, habe ich vorläufig einige stark absorbirende Gase und Dämpfe, nämlich Unter-



salpetersäure, Chlor und die Dämpfe von Brom, Jod und Schwefel nach dieser Richtung geprüft.

Es ergab sich, dass der Joddampf eine ausgesprochene orangegelbe Fluorescenz besitzt. Man kann dieselbe leicht beobachten, wenn man in ein mit nicht zu dichtem Joddampf erfülltes Glaskölbchen das durch eine Linse concentrirte Sonnenlicht fallen lässt. Der orangegelbe Lichtkegel tritt besonders auffällig hervor, wenn das erregende Licht durch ein grünes Glas gegangen ist. Wird ein blaues Glas als Strahlenfilter benutzt, so zeigt sich die Fluorescenz nur schwach; sie verschwindet ganz bei Anwendung von rothem Glas.

Von den reinen Farben des Sonnenspectrums erwiesen sich am wirksamsten die grünen Strahlen zu beiden Seiten der Linie *E*, weniger die gelben und blaugrünen und völlig unwirksam die rothen, blauen, violetten und ultravioletten Strahlen, ein Ergebniss, welches nach den bekannten Absorptionsverhältnissen des Joddampfes zu erwarten war.

Um insbesondere auch die ultravioletten Strahlen auf ihre etwaige Wirksamkeit prüfen zu können, wurde das Spectrum mittelst Quarzapparaten entworfen und, nachdem das Unvermögen dieser Partie des Spectrums zur Erregung der Fluorescenz des Joddampfes erkannt war, noch constatirt, dass der Joddampf wie die blauen und violetten, so auch die ultravioletten Strahlen nicht merklich absorbirt. Denn der sehr hell leuchtende ultraviolette Theil des auf Aesculinlösung aufgefangenen Spectrums blieb unverändert, wenn man in einem vor dem Spalt angebrachten Probirröhrchen tief violetten Joddampf entwickelte.

Der Joddampf ist hiernach die einzige bis jetzt bekannte fluorescirende Substanz, bei welcher die violetten und ultravioletten Strahlen gänzlich unwirksam sind.

Das lichtschwache Spectrum des orangegelben Fluorescenzlichtes zeigt sich aus Roth, Orange, Gelb und Grün zusammengesetzt, reicht vom Theilstrich 35 der Bunsen'schen Scala bis etwa 60 und ist am hellsten im Orange. Es erschien continuirlich ohne hellere und dunklere Streifen.

Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff und Alkohol zeigten keine dem Jod angehörige Fluorescenz. Dass das feste Jod nicht fluorescirt, hat schon Stokes angegeben.

An den übrigen oben genannten Gasen und Dämpfen vermochte ich keine Fluorescenz zu erkennen.

Erlangen, im März 1883.

# **XI. Ueber das thermodynamische Gleichgewicht von Gasgemengen; von Max Planck.**

Das thermodynamische Gleichgewicht eines beliebigen Systems von Körpern, welches bestimmten gegebenen äusseren Bedingungen unterliegt, ist an die Bedingung geknüpft, dass von dem Zustande des Gleichgewichts aus, unter Festhaltung der äusseren Bedingungen, in der Natur keine Veränderung in dem System möglich ist. Wenn also die Richtung, in welcher alle Naturprocesse verlaufen, allgemein bekannt ist, lassen sich daraus die Gleichgewichtsbedingungen für jedes beliebige Körpersystem ermitteln.

Zuerst hat W. Thomson<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass die Natur in allen ihren Processen nach einem bestimmten Ziele fortschreitet, und Clausius<sup>2)</sup> hat dann dieses Ziel schärfer charakterisirt durch den Satz, dass es eine Zustandsfunction gibt, die von ihm benannte und für das Gebiet der Wärme allgemein definirte Entropie, welche in allen Processen der Natur einem Maximum zustrebt. Unter Voraussetzung der Existenz dieser Function ergibt sich dann unmittelbar für ein beliebiges, bestimmten äusseren Bedingungen unterworfenen Körpersystem als Bedingung des Gleichgewichts der Satz, dass im Gleichgewichtszustand die Entropie  $S$  ein Maximum erreicht, mithin dass dann für jede mit den äusseren Bedingungen verträgliche virtuelle Zustandsänderung  $\delta S = 0$  ist.

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 4. p. 304. 1852.

2) R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Abth. p. 34 ff. 1867.

Die Verwerthung dieses Satzes für die Feststellung der Bedingungen chemischer Gleichgewichtszustände unternahmen bereits Horstmann<sup>1)</sup> und Gibbs<sup>2)</sup>, die in einer Reihe von Abhandlungen sich namentlich dem Studium der Dissociationsbedingungen zuwandten. Eine kurze Zusammenstellung der von ihnen erhaltenen, mit der Erfahrung gut übereinstimmenden Resultate hat vor kurzem Lemoine<sup>3)</sup> gegeben.

Ich selber habe mich mit dem in Rede stehenden Satze zunächst in der Anwendung auf physikalische Processe beschäftigt, und da mir der Beweis desselben noch nicht gehörig gesichert zu sein schien, so untersuchte ich zuerst direct seine Gültigkeit für alle Körper, deren Zustand durch Temperatur und Volumen bestimmt ist, und die einem positiven äusseren Druck unterworfen sind. Hierbei ergab sich dann der Satz, dass für jeden Process, der in der Natur mit solchen Körpern ausgeführt wird, die Summe der Entropien sämmtlicher an dem Process beteiligten Körper (auch diejenigen einbegriffen, die etwa nur als Wärmereservoirs benutzt werden) im Endzustand grösser (im Grenzfall, für reversible [neutrale] Processe, ebenso gross) ist als im Anfangszustand.<sup>4)</sup> Zum Beweis dieses Satzes diente mir ein Princip, welches wesentlich gleichbedeutend ist mit dem bekannten Clausius'schen Grundsatz, dass Wärme nicht ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, oder auch, anders gesprochen, dass ein Process, durch welchen Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper direct durch Leitung übertragen wird, sich niemals vollständig rückgängig machen lässt. Jenes Princip besagt, dass ein Process, der in einer Ausdehnung eines Körpers ohne äussere Arbeitsleistung be-

1) Horstmann, Lieb. Ann. 170. p. 192. 1873. — Chem. Ber. 14. p. 1242. 1881. Beibl. 5. p. 558.

2) J. W. Gibbs, Sill. Journ. 18. p. 277 u. 371. 1879. Beibl. 4. p. 306.

3) G. Lemoine, Ann. de chim. et de phys. (5) 26. p. 392. 1882.

4) M. Planck, Ueb. d. 2. Haupts. d. mechan. Wärmeth. München, Th. Ackermann. p. 37. 1879.

steht, auf keinerlei Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann. — Ebenso habe ich gezeigt, dass auch umgekehrt, wenn zwei beliebige Zustände eines Systems von Körpern gegeben sind, in der Natur immer ein Process möglich ist, der die Körper aus dem Zustande kleinerer Entropie genau in den grösserer Entropie überführt. Aus diesem Satz ergeben sich nun alle Folgerungen, die man unter dem Namen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zusammenzufassen pflegt, und es ist durch eine einfache Ueberlegung ersichtlich, dass ein analoger Satz für alle beliebigen Naturprocesse gelten muss. Denn gäbe es einen einzigen Process, durch welchen die Summe der Entropien der daran beteiligten Körper verkleinert würde, so könnte man diesen Process durch geeignete Vorkehrungen dazu benutzen, um Wärme ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper überzuführen, wodurch die allgemeine Gültigkeit des Clausius'schen Principis aufgehoben wäre. Es kommt also nur darauf an, die Entropiefunction allgemein genug zu definiren, um den Satz vom Wachsthum der Entropie in derselben Weise wie den von der Erhaltung der Energie als allgemeines Naturgesetz aussprechen zu können.

Die Anwendung dieses Satzes auf alle Vorgänge in der Natur erfordert vor allem die Kenntniss des Ausdrucks der Entropie eines Körpers in seiner Abhängigkeit von allen Variablen, die dessen Zustand bestimmen. Um diesen Ausdruck zu finden, ist die Betrachtung von reversiblen Processen nothwendig, auf welche man die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie anwendet und so zu einer Beziehung zwischen der Entropie und den übrigen thermodynamischen Functionen gelangt. So hat in neuerer Zeit Helmholtz<sup>1)</sup>, bei der Untersuchung der durch reversible Processe zu erzeugenden frei verwandelbaren Arbeit, die Entropie eines Körpersystems von überall gleichmässiger Temperatur bestimmt, dessen Zustand ausser von der Tem-

1) H. Helmholtz, Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. 1882. Erster Beitrag. 6. p. 22. Zweiter Beitrag 38. p. 325.

peratur noch von beliebig vielen Parametern abhängig sein kann. Bezeichnet man nämlich mit  $U$  die gesammte innere Energie des Systems, mit  $dW$  die bei einer unendlich kleinen reversiblen Zustandsänderung geleistete äussere Arbeit, so ist nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die dem System von aussen zugeführte Wärme (nach mechanischem Maass gemessen):

$$dQ = dU + dW,$$

und nach dem zweiten:

$$dS - \frac{dQ}{T} = 0,$$

woraus sich  $S$ , die Entropie des Körpersystems, in ihrer Abhängigkeit von allen Parametern, die dessen Zustand bestimmen, berechnen lässt.

Die letzte Gleichung spricht den Satz vom Wachsthum der Gesammtentropie aus; denn  $dS$  bedeutet die Aenderung der Entropie (oder, was dasselbe ist, der Summe der Entropien aller Körper) des Systems, und  $-dQ/T$  bezeichnet die Entropieänderung der das System umgebenden Körper, die durch Abgabe der Wärme  $dQ$  von der Temperatur  $T$  ihren Zustand verändert haben, sodass die linke Gleichungsseite die Aenderung der Gesammtentropie darstellt, die  $= 0$  sein muss, weil der Process reversibel ist. — Wenn der Ausdruck der Entropie für das ganze Körpersystem bekannt ist, so ergibt sich natürlich durch Zerlegung dieses Ausdrucks in die entsprechenden Glieder die Entropie jedes einzelnen Körpers als Function der Bestimmungsstücke seines Zustandes, also etwa der Temperatur, des Volumens, der Masse, der chemischen Zusammensetzung. So wollen wir im Folgenden die Entropie eines einzelnen Körpers berechnen, indem wir seinen Zustand als abhängig von verschiedenen Variablen ansehen; zunächst beschränken wir uns noch auf den einfachen Fall, dass allein die Temperatur  $T$  und das Volumen  $V$  des Körpers als veränderlich angenommen werden.

Helmholtz hat in die thermodynamischen Gleichungen eine neue Function eingeführt, die freie Energie:

$$F = U - T \cdot S,$$

welche, abgesehen von ihrer Bedeutung für die Berechnung der äusseren frei verwandelbaren Arbeit, die wichtige Eigenschaft besitzt, dass sich alle in diesen Gleichungen vorkommenden Zustandsfunctionen durch sie ausdrücken lassen. So ergeben sich die folgenden Gleichungen, in welchen ich mir erlaube, statt der Functionen  $S, U, F, V$  die entsprechenden Grössen für die Masseneinheit (specifische Entropie  $s$ , spezifische Energie  $u$ , spezifische freie Energie  $f$ , spezifisches Volumen  $v$ ) zu setzen, sodass:

$$(1) \quad S = M.s, \quad U = M.u, \quad F = M.f \quad V = M.v,$$

wobei  $M$  die Masse des Körpers bedeutet. Dann lauten die besagten Gleichungen, in denen überall  $T$  und  $v$  als unabhängige Variable gedacht sind:

$$(2) \quad f = u - T.s$$

(Bei Helmholtz Gleichung ( $I_0$ ) des ersten Beitrags.)

Der Druck des Körpers:

$$(3) \quad P = - \frac{\partial f}{\partial v} \quad (\text{bei Helmholtz Gl. } I_1).$$

Die spezifische Entropie:

$$(4) \quad s = - \frac{\partial f}{\partial T} \quad (\text{bei Helmholtz Gl. } I_2).$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt auch:

$$(5) \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Ferner die spezifische Energie:

$$(6) \quad u = f - T \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \quad (\text{bei Helmholtz Gl. } I_3).$$

Hieraus mit Rücksicht auf (3):

$$(7) \quad \frac{\partial u}{\partial v} = T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} - P.$$

Endlich die Wärmecapazität bei constantem Volumen:

$$(8) \quad k = \frac{\partial u}{\partial T} = - T \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = T \cdot \frac{\partial s}{\partial T} \quad (\text{bei Helmholtz Gl. } I_4).$$

Mit Rücksicht auf (7) und (5) ergeben sich hieraus die vollständigen Variationen von  $u$  und  $s$ :

$$(9) \quad \begin{cases} \delta u = k \delta T + \left( T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right) \delta v, \\ \delta s = \frac{k}{T} \delta T + \frac{\partial P}{\partial T} \delta v = \frac{\delta u + P \delta v}{T}. \end{cases}$$

Hierzu sei mir gestattet, noch einige andere Gleichungen zu fügen, die ebenfalls durch die Einführung der Grösse  $f$  an Einfachheit gewinnen. Wenn sich ein Körper in zwei verschiedenen Aggregatzuständen (die mit 1 und 2 bezeichnet sind) nebeneinander im Gleichgewicht befindet, so gestatten die drei folgenden Gleichungen:

$$(10) \quad T_1 = T_2 \quad P_1 = P_2 \quad f_2 - f_1 = P_1 (v_1 - v_2)$$

die von einigen Autoren mit dem Namen des Maxwell-Clausius'schen Gesetzes belegt sind, den Zustand eines jeden der beiden Bestandtheile des Körpers, also die Grössen  $T_1, v_1, T_2, v_2$ , nebst den dadurch bestimmten Zustandsfunctionen als abhängig von einer einzigen Variablen (z. B. der Temperatur  $T_1 = T_2$ ) darzustellen, sobald  $P$  durch die allgemeine Zustandsgleichung des Körpers als Function von  $T$  und  $v$  bekannt ist; denn die Differenz  $f_2 - f_1$  ergibt sich durch Integration von (3) nach  $v$ .

Aus diesen Gleichungen lässt sich sogleich auch der Werth der Verdampfungswärme (beziehungsweise Schmelz- oder Sublimationswärme)  $r$  berechnen. Da dieselbe 1) den durch die Verdampfung bedingten Zuwachs an innerer Energie, 2) den entsprechenden Betrag von äusserer Arbeit enthält, so ist zu setzen für die Masseneinheit:

$$r = (u_1 - u_2) + P(v_1 - v_2),$$

wobei wir den Druck  $P_1 = P_2$  kurz mit  $P$ , wie ebenso die Temperatur  $T_1 = T_2$  kurz mit  $T$  bezeichnen wollen. Oder mit Rücksicht auf (10) und (2):

$$(11) \quad r = T \cdot (s_1 - s_2).$$

Nun ergibt aber die dritte Gleichung (10) durch vollständige Differenziation nach  $T$ :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_2 + \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_2 \cdot \frac{dv_2}{dT} - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_1 - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_1 \cdot \frac{dv_1}{dT} = \frac{dP}{dT} (v_1 - v_2) + P \cdot \left( \frac{dv_1}{dT} - \frac{dv_2}{dT} \right),$$

daraus mit Rücksicht auf (3) und (4):

$$s_1 - s_2 = \frac{dP}{dT} (v_1 - v_2).$$



Diese Gleichung mit (11) combinirt ergibt die bekannte Relation:

$$(12) \quad r = T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot (v_1 - v_2).$$

Endlich möchte ich hier noch eine Formel entwickeln, deren Ableitung ich allerdings schon früher<sup>1)</sup> gegeben habe, jedoch nicht mit der Einfachheit, welche die Benutzung der hier eingeführten Functionen ermöglicht.

Schreiben wir die Gleichung (11):

$$s_1 - s_2 = \frac{r}{T}$$

und differenziiren sie vollständig nach  $T$ , so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_1 + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_1 \frac{dv_1}{dT} - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_2 - \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_2 \frac{dv_2}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T^2}.$$

Benutzen wir nun die Gleichungen (5) und (8), so erhalten wir als Differenz der Wärmecapacitäten bei constantem Volumen:

$$(13) \quad h_1 - h_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_1 \frac{dv_1}{dT} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_2 \frac{dv_2}{dT}.$$

Hieraus ergibt sich auch die Differenz der Wärmecapacitäten  $c_1$  und  $c_2$  bei constantem Druck. Wenn man die bekannte Gleichung:

$$c - k = T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

die für jeden der beiden Aggregatzustände gilt, sowie die Identität:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{\partial P}{\partial v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

(wobei der angefügte Index  $P$  immer bedeutet, dass die Differenziation bei constantem Druck zu vollziehen ist) in

(13) substituirt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_1 - c_2 = & \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + T \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P \cdot \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_1 + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_1 \frac{dv_1}{dT} \right\} \\ & - T \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P \cdot \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_2 + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_2 \frac{dv_2}{dT} \right\}, \end{aligned}$$

1) M. Planck, Ueb. Gleichgew. Zustände isotroper Körper, München, Th. Ackermann, p. 49 ff. 1880, s. auch Wied. Ann. 15. p. 458 u. 460. 1882.



oder einfacher, da die in den geschweiften Klammern stehenden Grössen  $= dP_1/dT = dP_2/dT = dP/dT$  sind:

$$c_1 - c_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P \right]$$

und endlich nach (12):

$$c_1 - c_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_1 - v_2} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P \right]$$

eine Gleichung, welche unter anderem die Berechnung der spezifischen Wärme eines Dampfes aus derjenigen der Flüssigkeit, der Verdampfungswärme und der Ausdehnung von Dampf und Flüssigkeit bei constantem Druck zu berechnen gestattet. Einige Anwendungen derselben habe ich schon an den angegebenen Orten besprochen.

Wenn der Zustand des betrachteten Körpers ausser von  $T$  und  $v$  noch von der Masse  $M$  abhängig gedacht ist, so erhält man aus (1) und (9) für eine unendlich kleine Zustandsänderung als vollständige Variation der Energie  $U$  und der Entropie  $S$  die allgemeineren Gleichungen:

$$(14) \quad \delta U = Mk \delta T + M \left( T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right) \delta v + u \delta M,$$

$$(15) \quad \delta S = \frac{Mk}{T} \delta T + M \frac{\partial P}{\partial T} \delta v + s \delta M.$$

Denken wir uns diese Zustandsänderung realisiert durch einen reversiblen Elementarprocess, so können wir annehmen, dass im Laufe dieses Processes der betrachtete Körper den Massenzuwachs  $\delta M$  empfängt aus einem Reservoir, welches gefüllt ist mit der Substanz des Körpers von der nämlichen Temperatur und Dichtigkeit. Ausserdem möge ein gewisses Quantum Wärme  $\delta Q$  aus einem Wärmereservoir (von der Temperatur  $T'$ ) durch Leitung auf den Körper übergehen, und endlich möge derselbe in umkehrbarer Weise comprimirt oder ausgedehnt werden.

Wenden wir nun den Satz von der Erhaltung der Energie an, so kommt in Betracht die Energieänderung des Körpers  $\delta U$ , die des Massenreservoirs  $-u \delta M$ , die des Wärmereservoirs  $-\delta Q$ , endlich die äussere Arbeit  $MP \delta v$ , sodass wir als Summe aller dieser Grössen haben:

$$\delta U - u \delta M - \delta Q + MP \delta v = 0$$

oder mit Rücksicht auf (14):

$$(16) \quad \delta Q = Mk \delta T + MT \frac{\partial P}{\partial T} \delta v.$$

Man kann sich nun auch leicht davon überzeugen, dass durch diese Bedingungen das Gesetz des Wachstums der Gesamtentropie wirklich erfüllt ist. Da der betrachtete Process vollständig reversibel ist, so muss die Aenderung der Gesamtentropie  $= 0$  sein. Es haben aber im Ganzen folgende drei Körper ihren Zustand, also auch ihre Entropien verändert:

1) Der betrachtete Körper, dessen Entropieänderung  $\delta S$  beträgt.

2) Das Massenreservoir. Entropieänderung:  $-s \delta M$ .

3) Das Wärmereservoir. Entropieänderung:  $-\delta Q/T$ .

Die Summe dieser drei Grössen ergibt in der That mit Rücksicht auf (15) und (16):

$$\delta S - s \delta M - \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Die im Bisherigen behandelten Gleichungen gelten für jeden Körper von constanter chemischer Zusammensetzung, dessen Zustand durch Temperatur, spezifisches Volumen und Masse bestimmt ist. Wir wollen jetzt die Betrachtung ausdehnen auf einen Fall, in welchem der Körper zusammengesetzt erscheint aus verschiedenen Substanzen, deren Mischungsverhältniss als variabel angenommen werden soll. Nennen wir, wie früher, die Masse des Körpers  $M$ , die Massen der in ihm enthaltenen Substanzen aber  $M_1, M_2, \dots$  wobei also:

$$M_1 + M_2 + \dots = M$$

und setzen wir:

$$(17) \quad \varepsilon_1 = \frac{M_1}{M}, \quad \varepsilon_2 = \frac{M_2}{M} \dots \quad \text{also:}$$

$$(18) \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots = 1,$$

so wollen wir annehmen, dass der Zustand des Körpers bestimmt ist durch die Temperatur  $T$ , das spezifische Volumen  $v$ , die Masse  $M$  und die Mischungsverhältnisse  $\varepsilon$  der einzelnen Substanzen, die nach (17) durch positive echte Brüche

dargestellt werden und durch die Bedingung (18) aneinander geknüpft sind. Diese Grössen sind es, welche den folgenden Rechnungen als unabhängige Variable zu Grunde gelegt werden sollen. Setzt man die  $\varepsilon$  alle constant, so erhält man unmittelbar (auch in der Bezeichnung) die oben behandelten Gleichungen wieder. Im Folgenden werden wir uns aber beschränken auf die Untersuchung von Gasgemengen. Selbstverständlich sind alle hier gemachten Folgerungen unabhängig von Hypothesen über die innere Beschaffenheit der Materie.

Definition und Eigenschaften eines Gasgemenges.

Als ein Gemenge von Gasen bezeichnen wir eine Mischung von Gasen oder Dämpfen, welche die Eigenschaft hat, dass die freie Energie des Gemisches gleich der Summe der freien Energien der einzelnen Gase ist, wenn jedes derselben bei der nämlichen Temperatur für sich allein das ganze Volumen des Gemisches einnehmend gedacht wird.

Wenn wir uns der Einfachheit halber das Gemenge zunächst aus nur zwei Gasen bestehend denken (die Verallgemeinerung auf beliebig viele Gase kann leicht vorgenommen werden) so wird die Gleichung (18):

$$(19) \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1.$$

Bezeichnen wir durchweg diejenigen Zustandsfunctionen, die sich nicht auf das Gemenge, sondern auf ein einzelnes Gas beziehen, wenn dasselbe bei der nämlichen Temperatur  $T$  das ganze Volumen  $V$  des Gemenges allein ausfüllt, durch Hinzufügung des Index 1 oder 2, so gelten die Gleichungen:

$$V = Mv = M_1 v_1 = M_2 v_2,$$

oder nach (17):

$$(20) \quad v = \varepsilon_1 v_1 = \varepsilon_2 v_2.$$

Hieraus auch nach (19):

$$(21) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \quad \text{und:}$$

$$(22) \quad \varepsilon_1 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}.$$

Ferner als Definition des Gemenges:

$$F = Mf = F_1 + F_2 = M_1 f_1 + M_2 f_2,$$

daraus:

$$f = \varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2.$$

Mittelst dieser Bedingung lassen sich nun alle Eigenschaften des Gemenges, wie Wärmecapacität, Druck, Energie und Entropie, aus den entsprechenden Grössen für die einzelnen Gase berechnen. Zunächst haben wir für die Wärmecapacität bei constantem Volumen nach (8):

$$k = -T \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = -T \cdot \frac{\partial^2 (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial T^2}, \quad \text{also:}$$

$$k = -\varepsilon_1 T \frac{\partial^2 f_1}{\partial T^2} - \varepsilon_2 T \frac{\partial^2 f_2}{\partial T^2} = \varepsilon_1 k_1 + \varepsilon_2 k_2.$$

Ferner für den Druck des Gemenges aus (3):

$$P = -\frac{\partial f}{\partial v} = -\frac{\partial (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial v} = -\varepsilon_1 \frac{\partial f_1}{\partial v} - \varepsilon_2 \frac{\partial f_2}{\partial v},$$

oder nach (20):

$$(23) \quad P = -\frac{\partial f_1}{\partial v_1} - \frac{\partial f_2}{\partial v_2} = P_1 + P_2,$$

d. h. der Druck des Gemenges ist gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase.

Die spezifische Energie ergibt sich aus (6):

$$u = f - T \frac{\partial f}{\partial T} = (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2) - T \cdot \frac{\partial (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial T},$$

$$(24) \quad u = \varepsilon_1 \left( f_1 - T \frac{\partial f_1}{\partial T} \right) + \varepsilon_2 \left( f_2 - T \frac{\partial f_2}{\partial T} \right) = \varepsilon_1 u_1 + \varepsilon_2 u_2.$$

Daraus:

$$U = Mu = M_1 u_1 + M_2 u_2,$$

d. h. die gesammte innere Energie des Gemenges ist gleich der Summe der Partialenergien der einzelnen Gase. Diese Eigenschaft des Gemenges ist gleichbedeutend mit der, dass bei der Vermischung der einzelnen Gase keinerlei chemische Verwandtschaftskräfte zur Wirksamkeit kommen — ein Fall, der den wirklichen Mischungsprocessen gegenüber als idealer Grenzfall zu betrachten ist.

Für die spezifische Entropie endlich haben wir nach (4):

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial T},$$

$$s = -\varepsilon_1 \frac{\partial f_1}{\partial T} - \varepsilon_2 \frac{\partial f_2}{\partial T} = \varepsilon_1 s_1 + \varepsilon_2 s_2.$$

Wir wollen nun für eine unendlich kleine Zustandsänderung des Gemenges die entsprechenden Aenderungen

einiger Zustandsfunctionen in ihrer Abhängigkeit von den vier unabhängigen Variationen  $\delta T$ ,  $\delta v$ ,  $\delta M$ ,  $\delta \varepsilon_1$ , darstellen. Hierfür haben wir zunächst aus (19) und (20):

$$(25) \quad \delta \varepsilon_1 + \delta \varepsilon_2 = 0, \quad \delta v_1 = \frac{\delta v - v_1 \delta \varepsilon_1}{\varepsilon_1}, \quad \delta v_2 = \frac{\delta v + v_2 \delta \varepsilon_1}{\varepsilon_2},$$

ferner: 
$$\delta u = k \delta T + \frac{\partial u}{\partial v} \delta v + \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1} \delta \varepsilon_1.$$

Nun folgt aus (24) durch Differenziation nach  $\varepsilon_1$ :

$$\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1} = u_1 - u_2 + \varepsilon_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} \cdot \frac{\partial v_1}{\partial \varepsilon_1} + \varepsilon_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2} \cdot \frac{\partial v_2}{\partial \varepsilon_1},$$

also mit Rücksicht auf (25):

$$\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1} = u_1 - u_2 - v_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} + v_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2}, \quad \text{folglich:}$$

$$(26) \quad \delta u = k \delta T + \frac{\partial u}{\partial v} \delta v + \left( u_1 - u_2 - v_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} + v_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2} \right) \delta \varepsilon_1.$$

Daraus: 
$$\delta U = M \delta u + u \delta M,$$

$$(27) \quad \delta U = M k \delta T + M \frac{\partial u}{\partial v} \delta v + u \delta M + M \left( u_1 - u_2 - v_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} + v_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2} \right) \delta \varepsilon_1.$$

Auf ganz ähnliche Weise findet man:

$$(28) \quad \delta s = \frac{k}{T} \delta T + \frac{\partial P}{\partial T} \delta v + \left( s_1 - s_2 - v_1 \frac{\partial P_1}{\partial T} + v_2 \frac{\partial P_2}{\partial T} \right) \delta \varepsilon_1,$$

oder mit Einführung des Werthes von  $\delta u$  aus (26):

$$\delta s = \frac{\delta u + P \delta v}{T} + \left( s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2 + P_1 v_1 - P_2 v_2}{T} \right) \delta \varepsilon_1,$$

oder kürzer, mit Einführung von  $f$ :

$$(29) \quad \delta s = \frac{\delta u + P \delta v + (f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1) \delta \varepsilon_1}{T},$$

Mittelst (28) folgt:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta S = M \delta s + s \delta M \\ = \frac{Mk}{T} \delta T + M \frac{\partial P}{\partial T} \delta v + s \delta M + M \left( s_1 - s_2 - v_1 \frac{\partial P_1}{\partial T} + v_2 \frac{\partial P_2}{\partial T} \right) \delta \varepsilon_1. \end{array} \right.$$

An die Gleichungen (27) und (30) lassen sich ganz ähnliche Betrachtungen anknüpfen wie an die früheren Gleichungen (14) und (15), in welche diese übergehen, wenn man  $\delta \varepsilon_1 = 0$  setzt. Eine Verwirklichung der hier betrachteten Zustandsänderung durch einen reversiblen Process erfordert eine Aenderung des Mischungsverhältnisses des Gemenges in um-

kehrbarer Weise. Dies lässt sich etwa dadurch ausgeführt denken, dass man das Gemenge mit einem (unendlich dünnen) Stempel comprimirt, der aus einer für das eine Einzelgas vollständig permeablen, für das andere aber undurchdringlichen Substanz gefertigt ist.<sup>1)</sup> Mit Hülfe eines solchen Processes lässt sich die Zustandsänderung  $\delta T$ ,  $\delta v$ ,  $\delta M$ ,  $\delta \varepsilon_1$  auf umkehrbare Weise herbeiführen.

Mittelst des gefundenen Werthes der Entropie sollen nun einige Gleichgewichtsaufgaben gelöst werden, indem jedesmal der dem absoluten Maximum der Entropie entsprechende Zustand aufgesucht wird.

Gleichgewicht eines Gasgemenges, ohne Berücksichtigung der Schwere.

Als gegeben setzen wir voraus die Massen der einzelnen Gase, das Gesamtvolumen und die Gesamtenergie des Gemenges. Dann haben wir als feste äussere Bedingungen, wenn  $dM$  ein Massenelement des Gemenges bezeichnet:

$$\int dM = \text{const.}, \quad \int \varepsilon_1 dM = \text{const.},$$

$$\int v dM = \text{const.}, \quad \int u dM = \text{const.}$$

Daraus für eine unendlich kleine virtuelle Zustandsänderung, wenn wir  $\delta dM = 0$  annehmen:

$$(31) \quad \int \delta \varepsilon_1 dM = 0, \quad \int \delta v dM = 0, \quad \int \delta u dM = 0.$$

Der Werth der Entropie des Gemenges beträgt:

$$S = \int s dM.$$

Die nothwendige Bedingung des Maximums derselben, also des Gleichgewichts, wird gegeben durch die Gleichung:

$$\delta S = \int \delta s dM = 0$$

gültig für alle Werthe der Variationen, die mit den obigen Bedingungen verträglich sind. Ersetzt man  $\delta s$  durch (29) und addirt hierzu die Gleichungen (31) der festen Bedin-

1) Eine solche Substanz ist z. B. für ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff Platin, welches, in glühendem Zustande, den Wasserstoff mit Leichtigkeit diffundiren lässt, während Stickstoff nicht hindurch dringen kann.

gungen, nachdem sie resp. mit den constanten Grössen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  multiplicirt worden sind, so ergibt sich:

$$\int \left\{ \left( \frac{1}{T} + C \right) \delta u + \left( \frac{P}{T} + B \right) \delta v + \left( \frac{f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A \right) \delta \varepsilon_1 \right\} dM = 0,$$

und die Bedingungen des Gleichgewichts lauten:

$$(32) \quad \frac{1}{T} + C = 0.$$

$$(33) \quad \frac{P}{T} + B = 0.$$

$$(34) \quad \frac{f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A = 0.$$

Diese Gleichungen sprechen aus, dass im Zustand des Gleichgewichts die Temperatur  $T$ , der Druck  $P$  und die Partialdrucke  $P_1$  und  $P_2$  der einzelnen Gase überall constant sind. Die letzte Bedingung findet man aus (34) durch Bildung des Differentialials dieser Gleichung, indem man von einem Massentheilchen auf ein benachbartes übergeht. Da nämlich  $T$  constant, so folgt dann:

$$\frac{\partial f_2}{\partial v_2} dv_2 - \frac{\partial f_1}{\partial v_1} dv_1 + P_2 dv_2 - P_1 dv_1 + v_2 dP_2 - v_1 dP_1 = 0.$$

Daraus mit Rücksicht auf (3):

$$v_1 dP_1 - v_2 dP_2 = 0.$$

Nun ist aber nach (23) und (33):

$$\begin{aligned} dP_1 + dP_2 &= dP = 0, & \text{folglich:} \\ dP_1 &= 0 \quad \text{und:} \quad dP_2 = 0. \end{aligned}$$

Die Werthe von  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ergeben sich aus den gegebenen äusseren Bedingungen. Es ist auch leicht zu zeigen, dass dieser Zustand wirklich einem Maximum, nicht etwa einem Minimum der Entropie entspricht, indem man sich überzeugt, dass für diesen Zustand die zweite Variation  $\delta^2 S$  für alle mit den festen Bedingungen verträglichen Zustandsänderungen wesentlich negativ ist; indess soll diese Rechnung hier nicht ausgeführt werden.

Gleichgewicht eines Gasgemenges mit Rücksicht auf die Schwere.

Bestimmen wir der Einfachheit halber zunächst das Gleichgewicht eines Gases von constanter chemischer Zusammensetzung mit Rücksicht auf dessen Schwere, so haben

wir wieder das Maximum der Entropie aufzusuchen. Die äusseren Bedingungen sind dann gegeben durch die Masse, die Gesamtenergie und das Gesamtvolumen des Gases, als welches wir uns einen festen verticalen Cylinder vom Querschnitt  $q$  denken. Dann lauten diese Bedingungen:

$$\int dM = \text{const.}, \quad \int v dM = \text{const.},$$

$$\int (u + gx) dM = \text{const.}$$

Denn die Gesamtenergie setzt sich in diesem Falle zusammen aus der inneren Energie  $\int u dM$  des Gases und der Energie seiner Schwere:  $\int gx dM$ , wobei  $x$  die Höhe des Massentheilchens  $dM$  über einer beliebig gewählten festen Horizontalebene bezeichnet, und  $g$  die (als constant angenommene) Beschleunigung der Schwere ist. Daraus ergeben sich für eine virtuelle Zustandsänderung, wenn  $\delta dM = 0$ , die festen Bedingungen:

$$(35) \quad \int \delta v dM = 0.$$

$$(36) \quad \int (\delta u + g \delta x) dM = 0.$$

Die Bedingung des Maximums der Entropie lautet wieder:

$$\int \delta s dM = 0.$$

Addirt man zu dieser Gleichung die Bedingungen (35) und (36), nachdem man sie mit den Constanten  $A$  und  $B$  multiplicirt hat, und setzt aus (9) den Werth von  $\delta s^1$  ein, so ergibt sich:

$$(37) \quad \int \left\{ \left( \frac{1}{T} + B \right) \delta u + \left( \frac{P}{T} + A \right) \delta v + Bg \delta x \right\} dM = 0.$$

Die Variationen  $\delta v$  und  $\delta x$  sind aber nicht unabhängig voneinander, vielmehr besteht, wenn wir der einfacheren Rechnung halber gleich annehmen, dass das spec. Volumen  $v$  des Gases in einer horizontalen Ebene überall das nämliche ist, die Relation:

$$(38) \quad v dM = q dx,$$

worin jede Gleichungsseite das von zwei unendlich benach-

1) Der Werth der Entropie hängt nur von dem inneren Zustand eines Körpers ab; äussere frei verwandelbare Arbeit, wie sie durch die Energie der Schwere dargestellt wird, geht nicht in ihren Ausdruck ein. (S. meine Abhandl. über d. 2. Haupts. d. m. W. p. 36).



barten Querschnitten des Cylinders begrenzte Volumen bezeichnet, in welchem die Masse  $dM$  des Gases sich befindet. Daraus ergibt sich durch Variation:

$$\delta v dM = q \delta dx$$

und durch Einsetzung des Werthes von  $\delta v$  in die Gleichung (37) die Bedingungen des Maximums:

$$\frac{1}{T} + B = 0, \quad \text{also:} \quad T = -\frac{1}{B} = \text{const.} \quad \text{und:}$$

$$(39) \quad \int \left\{ \left( \frac{P}{T} + A \right) q \delta dx - \frac{g \delta x}{T} dM \right\} = 0$$

oder durch partielle Integration, da  $\delta x$  an den Grenzen verschwindet:

$$- \int \frac{\delta x}{T} (q dP + g dM) = 0. \quad \text{Daraus:}$$

$$q dP + g dM = 0$$

oder mit Rücksicht auf (38):

$$(40) \quad \frac{dP}{dx} + \frac{g}{v} = 0.$$

Hierdurch ist das Gesetz der Abnahme des Druckes mit der Höhe gegeben, da  $P$  eine bestimmte Function von  $T$  (const.) und  $v$  ist. Diese Gleichung ist, wie man sieht, identisch mit derjenigen, die aus der Bedingung gewonnen wird, dass die Differenz der Drucke in zwei verschiedenen Querschnitten gemessen wird durch die Schwere der zwischen ihnen befindlichen Gasschicht. Für ein vollkommenes Gas ist:

$$P = \frac{h T}{v}, \quad \text{wobei } h \text{ constant,}$$

und die Gleichung (40) liefert durch Integration die bekannte, den barometrischen Höhemessungen zu Grunde liegende Formel:

$$(41) \quad P = p \cdot e^{-\frac{gx}{hT}},$$

wobei  $p$  den Werth des Druckes  $P$  für  $x = 0$  bedeutet.

Auf ähnliche Weise soll nun das Gleichgewicht eines schweren Gasgemenges berechnet werden. Wir denken uns wieder ein Gemenge von zwei Gasen oder Dämpfen (die Verallgemeinerung auf mehrere Gase ist leicht durchzuführen) mit bestimmten Massen und bestimmter Gesamtenergie in

einem festen verticalen Cylinder vom Querschnitt  $q$  eingeschlossen und suchen die Bedingung des Maximums der Entropie. Hierfür gelten dann wieder die Gleichungen:

$$\int dM = \text{const.}, \quad \int \varepsilon_1 dM = \text{const.}, \\ \int v dM = \text{const.}, \quad \int (u + gx) dM = \text{const.}$$

durch deren Variation, für  $\delta dM = 0$ , die Bedingungen hervorgehen:

$$\int \delta \varepsilon_1 dM = 0, \quad \int \delta v dM = 0, \quad \int (\delta u + g \delta x) dM = 0.$$

Die Gleichungen der Reihe nach mit den Constanten  $A, B, C$  multiplicirt und zur Gleichung:

$$\delta S = \int \delta s dM = 0$$

addirt, ergeben mit Rücksicht auf (29) als Bedingung des Maximums der Entropie:

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int \left\{ \left( \frac{1}{T} + C \right) \delta u + \left( \frac{P}{T} + B \right) \delta v \right. \\ & \left. + \left( \frac{f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A \right) \delta \varepsilon_1 + C g \delta x \right\} dM = 0. \end{aligned} \right.$$

Da aber stets, wie in (38):

$$(43) \quad \begin{aligned} v dM &= q dx, & \text{also auch:} \\ \delta v dM &= q \delta dx, \end{aligned}$$

so zerfällt die Gleichung (42) in die Bedingungen:

$$\frac{1}{T} + C = 0, \quad \text{also } T = -\frac{1}{C} = \text{const.}$$

$$(44) \quad \frac{f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A = 0,$$

$$\int \left\{ \left( \frac{P}{T} + B \right) q \delta dx - \frac{g \delta x}{T} dM \right\} = 0.$$

Aus der letzten Gleichung folgt ebenso wie aus (39):

$$q dP + g dM = 0,$$

oder nach (43):

$$(45) \quad \frac{dP}{dx} + \frac{g}{v} = 0.$$

Diese Gleichung genügt aber hier noch nicht, um  $P$  als Function von  $x$  darzustellen, weil  $P$  ausser von  $v$  (und dem constanten  $T$ ) noch von  $\varepsilon_1$  abhängt. Es kommt aber auch noch die Gleichung (44) hinzu, welche, da  $T$  constant, nach  $x$  differenziert ergibt:

$$\frac{\partial f_2}{\partial v_2} \cdot \frac{dv_2}{dx} - \frac{\partial f_1}{\partial v_1} \cdot \frac{dv_1}{dx} + P_2 \frac{dv_2}{dx} - P_1 \frac{dv_1}{dx} + v_2 \frac{dP_2}{dx} - v_1 \frac{dP_1}{dx} = 0.$$

Hier heben sich die vier ersten Glieder nach (3) gegenseitig auf, und es bleibt übrig:

$$v_1 \frac{dP_1}{dx} - v_2 \frac{dP_2}{dx} = 0.$$

Nun folgt aus (45) mit Rücksicht auf (23) und (21):

$$\frac{dP_1}{dx} + \frac{dP_2}{dx} + g \cdot \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) = 0.$$

Also aus den letzten beiden Gleichungen:

$$(46) \quad \frac{dP_1}{dx} + \frac{g}{v_1} = 0, \quad \frac{dP_2}{dx} + \frac{g}{v_2} = 0.$$

Hieraus kann sowohl  $P_1$  als auch  $P_2$  als Function von  $x$  berechnet werden.

Vergleicht man diese Gleichungen mit (40), so ist ersichtlich, dass jedes Gas sich im Gleichgewichtszustand so verhält, als ob es ganz allein für sich in dem betrachteten Raum vorhanden wäre. Dieser Satz ist unter dem Namen des Dalton'schen Gesetzes bekannt und bereits mehrfach, namentlich von Maxwell und Stefan sowohl aus der kinetischen Gastheorie als auch unabhängig von derselben, unter gewissen einfachen Voraussetzungen, abgeleitet worden.<sup>1)</sup> Für ein Gemenge von zwei vollkommenen Gasen hat man zu setzen:

$$(47) \quad P_1 = \frac{h_1 T}{v_1}, \quad P_2 = \frac{h_2 T}{v_2},$$

wobei  $h_1$  und  $h_2$  nur von der Natur der beiden Gase abhängen und deren specifischen Gewichten umgekehrt proportional sind. Dann ergibt sich aus (46), analog der Gleichung (41):

$$(48) \quad P_1 = p_1 \cdot e^{-\frac{gx}{h_1 T}}, \quad P_2 = p_2 \cdot e^{-\frac{gx}{h_2 T}},$$

( $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke der beiden Gase für  $x=0$ ) sodass man für den Druck  $P$  des Gemenges in der Höhe  $x$  hat:

$$P = p_1 e^{-\frac{gx}{h_1 T}} + p_2 e^{-\frac{gx}{h_2 T}}.$$

1) J. Stefan, Wien, Ber. 63. p. 70. 1871. Die von Stefan gemachte Einschränkung auf den Fall, dass die Gase dem Mariotte'schen Gesetz folgen, ist nach unserer Ableitung unwesentlich.

Da ferner nach (47) und (48):

$$v_1 = \frac{h_1 T}{p_1} e^{\frac{gx}{h_1 T}}, \quad v_2 = \frac{h_2 T}{p_2} e^{\frac{gx}{h_2 T}},$$

so folgt daraus das specifische Volumen  $v$  des Gemenges nach (21):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}.$$

Auch das Mischungsverhältniss der beiden Gase ändert sich mit der Höhe, und zwar ergeben die Gleichungen (22):

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{h_2 p_1}{h_1 p_2} \cdot e^{\frac{gx}{T} \left( \frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} \right)},$$

für das Verhältniss der Massen der einzelnen Gase, die in einem Quantum des Gemenges enthalten sind. Dies Verhältniss  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  wächst zugleich mit  $x$ , wenn  $h_1 > h_2$ , es wird also in grösseren Höhen das specifisch leichtere Gas mit grösserem Procentgehalt in die Mischung eingehen. Da man gewöhnlich das Mischungsverhältniss vollkommener Gase nicht nach Massen, sondern nach Volumina misst, so folgt schliesslich noch der Ausdruck für das Verhältniss der Volumina, welche die in einem Quantum des Gemenges befindlichen Gase einnehmen würden, wenn jedes für sich allein bei der nämlichen Temperatur  $T$  dem ganzen Druck  $P$  ausgesetzt wäre:

$$\frac{\varepsilon_1 h_1}{\varepsilon_2 h_2} = \frac{p_1}{p_2} e^{\frac{gx}{T} \left( \frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} \right)}.$$

Zur experimentellen Prüfung des Dalton'schen Gesetzes bietet sich vor allem die Untersuchung des Mischungsverhältnisses der Atmosphäre dar, die wir, mit Vernachlässigung anderer kleiner Gas- und Dampfmengen, als ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ansehen können. Da Stickstoff etwas leichter ist als Sauerstoff, so muss hiernach der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre mit wachsender Höhe abnehmen. Die diesbezüglichen Rechnungen, aus Formeln, die mit den obigen übereinstimmen, wurden von Tralles<sup>1)</sup>, Benzenberg<sup>2)</sup>,

1) Tralles, *Gilb. Ann.* 27. p. 400. 1807.

2) J. F. Benzenberg, *Gilb. Ann.* 42. p. 155. 1812. — Derselbe, *Ueb. d. Dalton'sche Theorie.* Düsseldorf, J. E. Schaub, 1830. Einige

Hann<sup>1)</sup> ausgeführt und ergeben als Betrag der Abnahme des Procentgehaltes der Luft an Sauerstoff für eine Höhe von 1000 m, von mittleren Höhen aus gerechnet, etwa 0,3 (in Volumenprocenten).

Es ist nun allerdings nicht zu erwarten, dass sich das Gesetz dieser Abnahme durch die Beobachtung mit aller Schärfe erkennen lassen wird, indem die Atmosphäre infolge der beständigen Luftströmungen niemals in den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts gelangt, sondern sich unter Umständen sogar ziemlich weit aus derselben entfernen kann, da ja die Ausgleichung der Mischungsunterschiede als ein Vorgang der Diffusion mit verhältnissmässig geringer Geschwindigkeit erfolgt. Die neueren, von Jolly<sup>2)</sup> und nach dessen Vorgang von Morley<sup>3)</sup> angestellten feineren eudiometrischen Untersuchungen zeigen denn auch schon für eine und dieselbe Höhe  $x$  ein temporäres Schwanken des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre bis zu 0,5 Volumenprocenten, das wohl zum grossen Theil auf locale Ursachen zurückzuführen ist. Da durch jede Luftströmung eine Vermengung der verschiedenen Luftschichten begünstigt wird, und hierdurch eine Tendenz nach Herstellung eines constanten Mischungsverhältnisses hervortritt, so wird man vermuthen dürfen, dass die Veränderlichkeit des Sauerstoffgehaltes mit der Höhe in Wirklichkeit kleiner sein wird, als die für das Gleichgewicht von der Theorie verlangte.

In der That scheinen die bisher in verschiedenen Höhen vereinzelt ausgeführten eudiometrischen Messungen diese Vermuthung zu bestätigen, jedenfalls aber lässt sich in ihnen eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes mit zunehmender Höhe erkennen.<sup>4)</sup> Immerhin dürfte es von Interesse sein, durch

Irrthümer in B.'s Rechnungen hat C. F. Gauss, Ges. Werke, 5. Göttingen, p. 583, 1867 nachgewiesen und berichtigt.

1) J. Hann, Zeitschr. d. österr. Ges. für Meteorol. 10. p. 22, 1875.

2) Ph. Jolly, Wied. Ann. 6. p. 520. 1879.

3) E. W. Morley, Amer. Journ. of Sc. (3) 22. p. 417. 1881. Vgl. auch Ch. A. Vogler, Zeitschr. d. österr. Ges. f. Meteorol. 17. p. 175. 1882.

4) E. E. Schmid, Lehrb. der Meteorol., in G. Karsten's allg. Encyclopädie. 21. Leipzig 1860. p. 18.

regelmässig fortgesetzte Analysen von Luftproben, die gleichzeitig an verschiedenen direct übereinander liegenden Punkten geschöpft sind, der definitiven Lösung dieser Frage näher zu treten.

Die Berechnung der Entropiefunction für ein Gasgemisch, das kein reines Gemenge darstellt, und überhaupt für einen beliebig zusammengesetzten Körper, wird, wie schon oben erwähnt, ermöglicht durch die Betrachtung eines reversiblen Processes, der die chemische Zusammensetzung des Körpers ändert; solche Prozesse bieten sich dar in der Dissociation, dann der Destillation, der Verdunstung, der Electrolyse, wie sie bereits von Helmholtz untersucht worden sind. Hierbei wird es in erster Linie auf die Bestimmung der freien Energie  $F$  des Körpers ankommen, da nach den Gleichungen auf p. 362 die Kenntniss dieser Function die aller übrigen in Betracht kommenden Zustandsfunctionen in sich schliesst. Ist einmal der Ausdruck der Entropie für alle Körper bekannt, so wird man mit Hülfe des Satzes vom Wachsthum der Gesamtentropie im Stande sein, die Richtung des Verlaufes eines jeden Naturprocesses im voraus zu berechnen.

München, März 1883.

## XII. *Einige kleine Aenderungen am Pyknometer; von Georg W. A. Kahlbaum.*

Die unter fast gleichlautender Ueberschrift von Hrn. Eilhard Wiedemann<sup>1)</sup> veröffentlichte Arbeit, in welcher derselbe ein Pyknometer zur Bestimmung der Dichten fester Körper und zugleich eine Anzahl vorzüglich stimmender Versuche beschreibt, veranlasst mich, auch meinerseits einige Aenderungen, wie ich sie meinen Zwecken entsprechend fand und am Pyknometer angebracht habe, zu veröffentlichen. Diese Aenderungen wurden meist bereits vor längerer Zeit im Bernouillianum in Basel vorgenommen und seiner Zeit

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 983. 1882.

einem engeren Kreise von Fachgenossen bekannt gegeben, ohne jedoch bislang veröffentlicht zu werden.

I. Das Pyknometer, Fig. 1. Zur Bestimmung der Dichte fester Körper durch Verdrängen einer Flüssigkeit von bekannter Dichte beruht auf dem gleichen Princip, wie das von Hrn. E. Wiedemann angegebene, ist jedoch, wie schon ein Blick auf die Zeichnung lehrt, in der Anordnung der einzelnen Theile abweichend.  $ABC$  ist das eigentliche Pyknometer, das an der verengten Stelle  $D$  eine Marke und bei  $BE$  und  $CG$  Schliffstellen trägt. In diese Schliffstellen passen  $B_1E_1$ , (welches des bequemen Füllens wegen in ein enges Rohr

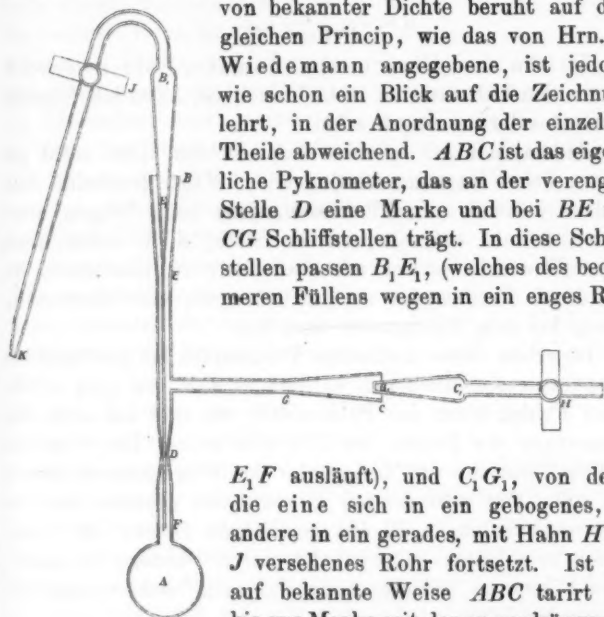


Fig. 1.

$E_1F$  ausläuft), und  $C_1G_1$ , von denen die eine sich in ein gebogenes, die andere in ein gerades, mit Hahn  $H$  und  $J$  versehenes Rohr fortsetzt. Ist nun auf bekannte Weise  $ABC$  tarirt und bis zur Marke mit der zu verdrängenden Flüssigkeit von bestimmter Temperatur gefüllt und gewogen, so wird in dem getrockneten Gefäß der zu bestimmende Körper gewogen, darauf werden die Schliffstellen eingepasst, die unbedenklich mit etwas Fett eingerieben werden können; Hahn  $J$  bleibt geschlossen, während  $H$ , der zu einer Quecksilberpumpe führt, geöffnet wird. Ist der Apparat einigermaßen ausgepumpt, so wird  $H$  geschlossen, und nachdem das gebogene Rohr bei  $K$  unter die bezügliche Flüssigkeit getaucht, diese durch vorsichtiges Oeffnen bis oberhalb  $J$  aufgesogen; sobald der Apparat nun völlig luftleer gemacht ist, wird derselbe bis über  $D$  mit der Flüssigkeit gefüllt; nach Bedürfniss kann nun, um noch die Flüssigkeit luftfrei

zu machen, weiter ausgepumpt werden, dann wird durch  $H$  Luft eingelassen und der Apparat temperirt, markirt, gewogen und die Dichte berechnet nach der auch von E. Wiedemann angewendeten Formel:

$$d = \frac{p - P}{[H + (p - P)] - \pi}.$$

II. An dem Flaschenpyknometer, wie es gewöhnlich in den Laboratorien in Gebrauch ist, habe ich folgende kleine Aenderung angebracht:

Jedem, der mit solchem Apparat und einer recht genauen, dabei langsam schwingenden Wage gearbeitet hat, wird es störend aufgefallen sein, dass beim Wägen einer ganzen Anzahl von Körpern die letzte, d. h. vierte, resp. fünfte Decimale schwer mit Sicherheit zu bestimmen ist, weil durch Verdampfen eine fortwährende Gewichtsverminderung bei dem Pyknometer statt hat.

Ist schon dieses beständige Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur ein Missstand, so wird es geradezu zum erheblichen Fehler, wenn das Pyknometer, wie dies bei allen Bestimmungen der Dichte der Fall sein sollte, bei  $0^{\circ}$  gefüllt wird und langsam die Temperatur des Wagezimmers annehmen soll. Hat man gar mit Körpern von grossem Ausdehnungscoefficienten, z. B. den gemischten Estern der fetten Säuren zu arbeiten, so wird der durch Verdampfen eintretende Fehler so bedeutend, dass er nicht wohl vernachlässigt werden kann.

Dieser Fehler wird besonders durch zwei im Apparat selbst liegende Mängel verursacht: 1. wirkt die Schliffstelle, mittelst welcher das Thermometer in dem Pyknometer festgehalten wird, durch Capillarattraction auf die Flüssigkeit im Pyknometer. Diese wird emporgesogen, und am Halsende des Pyknometers gerade findet das fortdauernde Verdampfen statt. Dieser erste Fehler würde nur durch Einschmelzen des Thermometers zu umgehen sein, ein Ausweg, der bereits von Sprengel angegeben und von Landolt<sup>1)</sup> und Brühl<sup>2)</sup> empfohlen wurde, jedoch meines Erachtens zu man-

1) Landolt, *Optisches Drehungsvermögen*, p. 135.

2) Brühl, *Lieb. Ann.* 203. p. 4.



chen neuen Unzuträglichkeiten geführt hat. Das Verdampfen der Flüssigkeit an der Schliffstelle *A* der Fig. 2 hat jedoch seinen Grund nicht allein in der Capillarattraction, es wird diese Erscheinung noch wesentlich vergrößert durch die fehlerhafte Form, die man dem Glashut *C* gegeben hat, mit dem das seitliche Rohr bei *B* geschlossen wird. Findet nämlich durch Temperaturerhöhung Ausdehnung der Flüssigkeit statt, so entsteht in dem geschlossenen Apparat Druck, und die Folge wird sein, dass bei *A* die Flüssigkeit nicht nur durch Capillarattraction herausgesogen, sondern durch Druck auch noch herausgepresst wird; diesen letzteren durch den Druck hervorgerufenen Fehler habe ich durch eine kleine Aenderung am Glashut zu heben versucht. Ich setzte einfach auf den Glashut eine

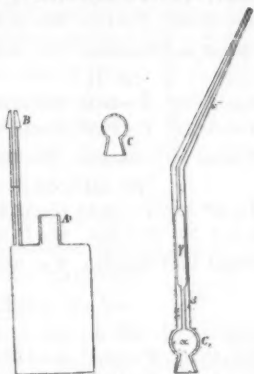


Fig. 2.

Capillare vom Durchmesser von ca. 1 mm, die, für Körper mit sehr grossem Ausdehnungscoefficienten noch eine Erweiterung trug und in eine absolute Capillare ausgezogen war; diese geringe Aenderung erlaubt, wie die untenstehenden Zahlen beweisen, die Genauigkeit der Wägung um eine Stelle zu erhöhen.

Hat man mit Körpern von hohem Ausdehnungscoefficient zu arbeiten, und dieses war bei meinen Untersuchungen ausschliesslich der Fall, so füllt sich *a* Fig. 2 schnell mit Flüssigkeit bis an die Capillare *β*, sowie nun die Flüssigkeit diese berührt, so tritt die Wirkung der Capillarattraction in Kraft, und der Apparat wird entlastet, steigt die Flüssigkeit noch höher, so gewährt ihr *γ* Raum, sich genügend auszudehnen, und durch die absolute Capillare wird der Apparat zwar nicht geschlossen, das Verdampfen jedoch bedeutend erschwert.

Die folgende Tabelle zeigt die Zahlen, die gefunden wurden, und zwar ist I ein gewöhnliches Pyknometer, II und III nach meinen Angaben geänderte, die Versuche wurden mit destillirtem Wasser angestellt. *H* gibt die Zeit, zu der

gewogen wurde,  $T$  die beobachteten Temperaturen,  $G$  die gefundenen Gewichte und  $V$  den Gewichtsverlust an.

Tabelle I.

Nr. I.			
$H = 11^h 43^m$	$T = 18,8^{\circ}$	$G = 14,86150$	
$H = 2 \ 40$	$T = 19,0$	$G = 14,84500$	
Verlust in 3 Stunden		$V = 0,01650.$	

Nr. II.

$H = 12^h 17^m$	$T = 20,1^{\circ}$	$G = 14,09010$	
$H = 3 \ 12$	$T = 20,2^{\circ}$	$G = 14,08925$	
Verlust in 3 Stunden		$V = 0,00085.$	

Nr. III.

$H = 12^h 35^m$	$T = 19,4^{\circ}$	$G = 16,89710$	
$H = 3 \ 30$	$T = 19,6$	$G = 16,89605$	
Verlust in 3 Stunden		$V = 0,00105.$	

Tabelle II.

Nr. I.			
$H = 2^h 40^m$	$T = 19,0^{\circ}$	$G = 14,84500$	
$H = 4 \ 10$	$T = 19,2$	$G = 14,83650$	
Verlust in $1\frac{1}{2}$ Stunden		$V = 0,00850.$	

Nr. II.

$H = 3^h 12^m$	$T = 20,2^{\circ}$	$G = 14,08925$	
$H = 4 \ 10$	$T = 20,3$	$G = 14,08865$	
Verlust in $1\frac{1}{2}$ Stunden		$V = 0,00060.$	

Nr. III.

$H = 3^h 30^m$	$T = 19,6^{\circ}$	$G = 16,89605$	
$H = 5 \ 0$	$T = 20,4$	$G = 16,89525$	
Verlust in $1\frac{1}{2}$ Stunden		$V = 0,00080.$	

Tabelle III.

Nr. I.			
$H = 4^h 10^m$	$T = 19,2^{\circ}$	$G = 14,83650$	
$H = 5 \ 40$	$T = 19,6^{\circ}$	$G = 14,82805$	
Verlust in $1\frac{1}{2}$ Stunden		$V = 0,00845.$	

Nr. III.

$H = 5^h \ 0^m$	$T = 20,4^{\circ}$	$G = 16,89525$	
$H = 6 \ 30$	$T = 21,6$	$G = 16,89435$	
Verlust in $1\frac{1}{2}$ Stunden		$V = 0,00090.$	

III. Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit genauer Dichtebestimmungen ist es vor allem wünschenswerth, einen Apparat zu besitzen, der bei Anwendung auch verhältnissmässig recht geringer Mengen gleich genaue Resultate gibt, wie der vorher besprochene Apparat sie liefert, dieser Mangel ist offenbar Ursache, dass von so vielen interessanten Verbindungen, so wünschenswerth es auch wäre, die Chemiker bislang die Dichte nicht bestimmt haben, und fällt dieser Mangel um so mehr ins Gewicht, als zur Bestimmung anderer Constanten, wie des Schmelzpunktes, der Dampfdichte, des Brechungsindex und sofort, nur sehr geringe Mengen erforderlich sind. Ich glaube diese Schwierigkeit auf folgende Weise überwunden zu haben.

Die Figur 3 mag ein Bild des Pyknometers in natürlicher Grösse geben. Ein cylindrisches, dickwandiges Glasgefäss  $A$  trägt eine ebenfalls dickwandige Capillare vom Durchmesser von ca. 0,5 mm, die bei  $\alpha$  eine Marke und bei  $\alpha$  ausserlich verdickt eine Schliffstelle trägt, auf diese Stelle passt mit  $b$

das Trichtergefäß *B*. Soll die Dichte einer Flüssigkeit bestimmt werden, so wird *A* tarirt, dann *B* auf *A* gestülpt und in den Trichter ein Tropfen Quecksilber als Sperrflüssigkeit hineingegeben, darauf der Trichter mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt, durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen wird *A* dann leicht gefüllt. Diese Art, das Pyknometer zu füllen, hat den weiteren Vortheil, dass durch das wiederholte Auskochen die Flüssigkeit luftfrei gewogen wird.

Ist das Pyknometer gefüllt, wird es, ohne dass man den Trichter entfernt, zur Abkühlung auf 0° in schmelzendes Eis gethan; hat die Flüssigkeit nach einiger Zeit die Temperatur angenommen, so wird das Trichterrohr entfernt und, während sich das Pyknometer noch im Eis befindet, mittelst eines feinen Capillarhebers die Flüssigkeit bis zur Marke *a* abgesogen und, immer noch im Eis, mittelst eines Löthrohrs oben zugeschmolzen und nach einiger Zeit gewogen.

Auf diesem Wege werden so ziemlich alle denklichen Fehler vermieden, schmelzendes Eis gibt genaue Temperatur, ein Verdampfen ist, da der Apparat völlig geschlossen, nicht möglich, etwaige Fehler, die entstanden durch ungenaues Ablesen oder durch Anhaften der Flüssigkeit an den Wänden der Pyknometercapillare, sind kaum berechenbar, eine Gewichtsänderung des Pyknometers beim Schliessen findet, wie eine Reihe von Versuchen ergab, nicht statt. Nur darauf ist Bedacht zu nehmen, dass die Wände des Pyknometers von hinreichender Stärke gewählt werden, damit nicht das Gefäß durch den inneren Druck zersprengt werde. Ist das Pyknometer verschlossen und mit der Flüssigkeit gewogen, so sprengt man durch einen Feilenstrich das geschlossene Köpfchen ab, entleert es, reinigt es durch Einsaugen und Wiederaustreiben von resp. Wasser, Aether oder Alkohol, trocknet es und kann es alsdann zu einer neuen Bestimmung gebrauchen.

Ist die Capillare bis fast zur Schliffstelle *a* abgesprengt,



Fig. 3.

so macht eine von neuem angeschmolzene Capillare das Pyknometer wieder gebrauchsfähig. Das Trocknen geschieht am besten durch Erwärmen und Aussaugen der Luft mittelst eines bis auf den Grund des Gefäßes reichenden Haarröhrchens. — Folgende Zahlen mögen als Belege für die mit so geringen Mengen zu erreichende Genauigkeit dienen. Waren  $P$  das Gewicht des Pyknometers,  $P_w$  das Gewicht des Pyknometers mit Wasser bei  $0^\circ$ ,  $P_k$  das Gewicht des Pyknometers mit dem zu untersuchenden Körper auch bei  $0^\circ$  und  $d$  die Dichte, so fand ich für:

Zimmtsäure-Glycerinester.<sup>1)</sup>

1)	$P_w = 4,4760$	$P_k = 4,8112$	
	$P = 3,0527$	$P = 3,0024$	$d = \frac{1,8088}{1,4233} = 1,2708$
	Wasser = 1,4233	$k = 1,8088$	
2)	$P_w = 4,3351$	$P_k = 4,6575$	
	$P = 3,0230$	$P = 2,9906$	$d = \frac{1,6669}{1,3121} = 1,2704$
	Wasser = 1,3121	$k = 1,6669$	

Zimmtsäure-Propylester.

1)	$P_w = 4,1038$	$P_k = 4,1515$	
	$P = 2,5107$	$P = 2,4845$	$d = \frac{1,6670}{1,5931} = 1,0463$
	Wasser = 1,5931	$k = 1,6670$	
2)	$P_w = 4,1756$	$P_k = 4,2879$	
	$P = 2,2854$	$P = 2,3107$	$d = \frac{1,9772}{1,8902} = 1,0465$
	Wasser = 1,8902	$k = 1,9772$	

Berlin, am 13. Januar 1883.

### XIII. Die auswählende Absorption der Energie der Sonne; von S. P. Langley.

(Fortsetzung von p. 244.)

Neue Beobachtungen über das unsichtbare prismatische Spectrum.

Nach der Rückkehr von Mount Whitney wurden mit den dort zur Anwendung gekommenen, oben erwähnten

1) Näheres über die Ester der Zimmtsäure sei einer künftigen Abhandlung vorbehalten.

Apparaten fast an jedem klaren Tage der ersten sechs Monate von 1882 Beobachtungen angestellt. Es waren dies vier im Januar, acht im Februar, neun im März, neun im April, neun im Mai, zwölf im Juni, im ganzen 51 Tage.

Sehr bald ergab sich an diesen Apparaten durch eine bis dahin bei solchen Messungen nicht erreichte Genauigkeit die Möglichkeit, diejenigen Regionen des ultrarothern Spectrums, die bis dahin unbekannt waren und zuerst wohl auf Mount Whitney beobachtet wurden, zu zeichnen. Die äusserst geringe Dicke des Bolometerdrahtes ( $\frac{1}{80}$  mm) und die Länge des angewandten Spectrums machten es trotz der Condensation des letzteren möglich, bis dahin nicht beobachtete Linien und Lücken in dem continuirlichen Spectrum zu unterscheiden.<sup>1)</sup>

Das Spectrum wurde, wie man aus den Karten ersieht, mit der Absicht gezeichnet, gerade diese Unterbrechungen der Energie zu fixiren, die bei den früheren Untersuchungen vernachlässigt waren. Das Bolometer zeigt die „Kälte“ bei den hauptsächlichsten sichtbaren Fraunhofer'schen Linien leicht an, da indessen die Wirkung der einzelnen gering ist, so ist dieselbe in dem Theil des sichtbaren Spectrums oberhalb C nicht angegeben worden.

Die Zeichnung war im April 1882 fast vollständig fertig, später wurden noch, wenn irgend möglich, täglich Beobachtungen angestellt, sodass jeder Theil der Curven drei bis zwanzigmal beobachtet worden ist, und die zufälligen von den momentanen Unterbrechungen der Sonnenenergie durch unsichtbare Wolken herrührenden Variationen hoffentlich eliminirt sind.

Die bolometrische Untersuchung der oben erwähnten 51 Tage lässt sich je nach den Zwecken in zwei Theile zerlegen:

1) Zu bestimmen die allgemeine auswählende Absorption

1) Gleichwohl macht sich, da der Draht, wenn auch dünn, doch nicht absolut linear ist, die Kältewirkung geltend, ehe dessen Mitte mit der Mitte der Linie coincidirt. Die Unterbrechungen in der Curve der Energie sind somit immer etwas zu breit, besonders im Anfang, und es ist möglich, dass die von uns beobachteten Banden nur von einer Anhäufung feiner Linien herrühren.

der Erdatmosphäre durch das ganze Spectrum hindurch, und zwar in Verbindung mit den schon hier und auf Mount Whitney gemachten Beobachtungen. Zu diesem Zwecke wurden Messungen bei den folgenden Ablenkungen gemacht:  $44^{\circ} 30'$ ,  $45^{\circ} 30'$ ,  $45^{\circ} 53'$ ,  $46^{\circ} 12'$ ,  $46^{\circ} 30'$ ,  $46^{\circ} 45'$ ,  $47^{\circ} 30'$ ,  $48^{\circ} 00'$ ,  $49^{\circ} 00'$ ,  $50^{\circ} 00'$ ,  $51^{\circ} 00'$ .

Bei all diesen Punkten sind doppelte Versuchsreihen angestellt worden, und es wurden diese Reihen zweimal täglich beobachtet: einmal im Meridian und dann, wenn die Luftmasse nahezu das Doppelte der im Meridian beträgt, zuweilen auch dreimal, im Meridian, bei der  $1\frac{1}{2}$ fachen Luftmasse und schliesslich bei der  $1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2} = 2\frac{1}{4}$ fachen.

Mit Bezug auf die Zeichnung bemerken wir, dass die für die Messung ausgewählten Punkte in der Regel mit den Gipfelpunkten der Energiecurve zusammenfallen, doch sind auch noch besondere Beobachtungen über die Natur der Absorption in den Zwischenräumen angestellt, um festzustellen, ob die vor kurzem beobachteten Banden solaren oder terrestrischen Ursprungs sind. Der Theil des in die Beobachtung hineingezogenen Spectrums geht von  $\lambda = 0,383\mu$  (oberhalb H im Violett) bis zu  $\lambda = 2,28\mu$  (in der Region des Ultraroths, ungefähr zwei Octaven unter B nach Fraunhofer).

(Da wir in der That mit Sicherheit schon Wärme im Ultraviolett bei Wellenlängen von ca.  $0,3\mu$  nachweisen können, so beträgt die durch das Bolometer nachweisbare Länge des Sonnenspectrums drei bis vier Octaven.)

Der Spalt wird bei jeder Beobachtung besonders belichtet und die äusserste Lage der vollen Schwingung des Galvanometers abgelesen. Das Galvanometer selbst hat stets die gleiche Empfindlichkeit. Die Weite des Spaltes beträgt immer 2 mm (mit Ausnahme der Messungen der sehr schwachen Energie am brechbarsten Ende des Spectrums, wo der Spalt erweitert wurde, was wegen der correspondirenden prismatischen Ausdehnung des Spectrums selbst unbeschadet der Genauigkeit geschehen konnte). In der Regel hat dasselbe Bolometer eine Oeffnung von 1 mm (nur bei den schon erwähnten Messungen am Ende wird die ganze Oeffnung desselben genommen).

Diese Beobachtungen der Absorption bei verschiedenen Luftmassen geben offenbar ein Mittel zur Bestimmung der Curve ausserhalb der Atmosphäre, nach der schon mitgetheilten Methode. Weiter ermöglichen sie auch eine Skizzirung des ganzen Spectrums, doch ist ihre Anwendbarkeit dafür eine nebensächliche.

2) Die zweite Art der Beobachtung bezweckt im besonderen die Anfertigung einer Spectralkarte von der Linie C bis zu der untersten Grenze des Ultraroths.

Die Beobachtungen wurden mit Hülfe eines linearen Bolometers mit einem einzigen Streifen von  $\frac{1}{8}$  mm Breite ausgeführt. Zunächst wurde eine rohe Skizze des ganzen Ultraroth hergestellt und dann je ein bestimmter Theil des Spectrums (etwa im Intervall einer Abweichung von  $15'$ ) mehrere mal im Verlauf eines Tages durchgegangen, wobei die Beobachtung für jede einzelne Bogenminute unter jedesmaliger Oeffnung und Schliessung des Spaltes wiederholt wurde. Dabei wurde wieder die volle Schwingung der Galvanometernadel abgelesen.

Entsprechend den einzelnen Beobachtungen wurden der Reihe nach Zeichnungen in grossem Maassstabe angefertigt. Somit wurde derselbe schmale Theil an verschiedenen Tagen der Untersuchung unterworfen, sodass nach einer eingehenden Prüfung sämtlicher Zeichnungen jeder nicht allen gemeinsame Fehler eliminirt oder nochmals untersucht werden konnte. Die Originalzeichnungen haben einen viermal grösseren linearen Maassstab als die in Taf. IV gegebenen.

An einigen besonders hellen Tagen wurden auf der Zeichnung die Bewegungen der Galvanometernadel direct eingetragen, d. h. der Beobachter am Spectrobolometer bewegte dasselbe mit Hülfe der Schraube durch das ganze Spectrum hindurch, wobei der Spalt fortwährend offen blieb. Der Beobachter am Galvanometer rief die Abweichung der Galvanometernadel bei jeder Bogenminute aus und wurde diese durch eine dritte Person eingezeichnet. Acht derartige Curven wurden zwischen Mittag und Sonnenuntergang erhalten und geben ein Bild der auswählenden Absorption der



Sonne für jeden Theil des Spectrums, wenn die Strahlen durch immer grösser werdende Luftmassen hindurch gehen.

Diese dritte Methode ist sehr werthvoll, wenn viele Beobachtungen in kurzer Zeit angestellt werden sollen, doch ist sie weniger genau, als die oben beschriebenen.

Eine vollständige bolometrische und optische Bestimmung wurde bei einer bestimmten bekannten Linie, gewöhnlich C, wenigstens einmal täglich gemacht, um sicher zu sein, dass die Einstellung des Apparates in gleicher Weise für die sichtbaren wie für die unsichtbaren Strahlen genügt.

#### Beschreibung der Apparate.

Die Sonnenstrahlen werden horizontal von dem Spiegel des grossen Foucault'schen Siderostaten durch eine Oeffnung der nördlichen Wand des Observatoriums reflectirt und aufgefangen von einer ebenen Fläche mit einem Spalt, dessen Backen durch eine Mikrometerschraube auf jede gewünschte Entfernung einander genähert werden können.  $4\frac{1}{2}$  m von dem Spalt, in der Entfernung ihres Hauptbrennpunktes, befindet sich eine Collimatorlinse *L* aus einer besonderen Art Flintglas, welche für alle beobachteten unsichtbaren Strahlen nahezu transparent ist. Diese Linse und der Spalt sind an den entgegengesetzten Enden eines durch passende Vorrichtungen gehaltenen Rohres befestigt. Das durch die Collimatorlinse parallel gemachte Bündel Sonnenstrahlen fällt dann zunächst auf ein Prisma *P* von derselben Glassorte (angefertigt von Hilger) wie die Linse. Das Prisma wird von einer kreisförmigen Platte oberhalb der verticalen Axe des von uns schon oben als Spectrobolometer bezeichneten Apparates getragen.

Wie gross die Empfindlichkeit des Apparates für Wärme sein mag, so können wir offenbar nicht genau die schmalen Spectralgrenzen zwischen Wärme und Kälte aufzeichnen, wenn wir nicht in exacter Weise ihre Lage fixiren können. Zumal wenn wir bedenken, dass diese Strahlen unsichtbar sind, und dass man den ganzen Vorgang mit einem Tappen im Dunkeln vergleichen kann, wird die Nothwendigkeit eines Instrumentes, mit dem man genau den Ort einer warmen oder kalten Linie bestimmen kann, augenscheinlich. Dies ist der Fall beim Spectro-



bolometer, welches wie die anderen erwähnten Apparate, in den Berichten über die Expedition nach Mount Whitney eingehender beschrieben werden wird. (Dasselbe ist von W. Grunow in New-York nach den Angaben des Verfassers angefertigt.)

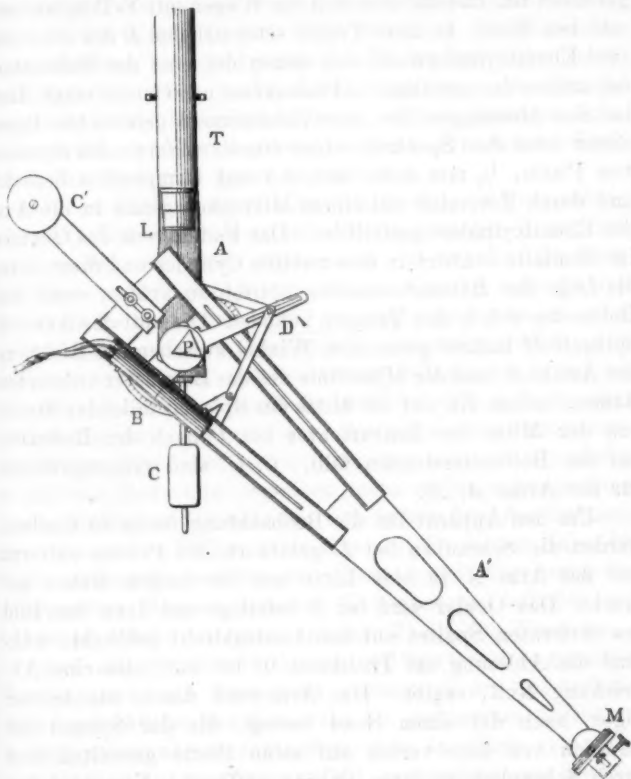


Fig. 4.

Zwei lange Arme *A* und *A'* drehen sich unabhängig um die oben erwähnte Axe, und wird der von diesen gebildete Winkel auf einem Theilkreis mit zwei Nonien bis auf 10' abgelesen. Der eine von diesen Armen hat die Richtung nach dem Spalt, der andere nach dem durch das Licht beim Austritt aus

dem Prisma gebildeten Spectrum. Dieser letztere trägt an seinem Ende einen Hohlspiegel *M* mit einer Brennweite von 98 cm und auf jeder Seite des Prismas einen genau eben geschliffenen Arm, der nach dem Mittelpunkt des Spiegels gerichtet ist, und auf dem sich ein Wagen mit Y-Trägern verschieben lässt. In diese Träger setzt sich bei *B* der eine von zwei Ebonitcylindern ein, von denen der eine das Bolometer, der andere das gewöhnliche Fadenkreuz und Ocular trägt. Das bei den Messungen für diese Zeichnungen gebrauchte Bolometer setzt dem Spectrum einen einzelnen verticalen Streifen von Platin,  $\frac{1}{5}$  mm dick, aus, der mit Lampenruss bedeckt und durch Reversion mit einem Mikroskop genau in die Axe des Ebonitcylinders gestellt ist. Das Fadenkreuz des Oculars ist ebenfalls centrirt in dem zweiten Cylinder und dient dazu, die Lage der Bolometerstreifen optisch zu prüfen, wenn das Bolometer sich in den Trägern befindet. Die optische Axe des Spiegels *M* halbirt genau den Winkel zwischen der Richtung des Armes *A'* und der Mittellinie des das Bolometer tragenden Armes, sodass ein auf die Mitte des Spiegels fallender Strahl von der Mitte des Instrumentes bei *P* nach der Reflexion auf die Bolometerstreifen fällt. *C*, *C'* sind Gegengewichte für die Arme *A*, *A'*.

Um den Apparat für die Beobachtung fertig zu machen, werden die Schrauben bei *D* gelockert, das Prisma entfernt und der Arm *A'* in eine Linie mit der langen Röhre gebracht. Das Ocular wird bei *B* befestigt und dann das Bild des entfernten Spaltes auf den Centraldraht gebracht, während die Ablesung am Theilkreis  $0^{\circ} 00' 00''$ , also eine Abweichung Null, ergibt. Der Arm wird dann, wie in der Figur, nach der einen Seite bewegt, bis der Spiegel die Strahlen von dem vorher auf seine Platte gestellten und durch Schrauben justirten Prisma auffängt. Nun wird das Prisma (gewöhnlich für die *D*-Linie) auf das Minimum der Ablenkung eingestellt und wird dann für alle anderen Strahlen automatisch eingestellt erhalten. Ist das Fadenkreuz des Oculars auf die *D*-Linie eingestellt, so muss der Kreis eine Ablenkung von  $47^{\circ} 41' 15''$  angeben. Dann wird ein lichtstarkes und reines Bild des Spectrums ungefähr 6 mm breit und 640 mm

lang zwischen den Linien *A* und *H* in dem Hauptbrennpunkt von *M* in der Nähe des Prismas erzeugt und das Gehäuse des Bolometers an die Stelle des Oculars gesetzt. Dann schiebt man das Gestell längs des Armes hin, bis der Centralstreifen, vertical und parallel zu den Fraunhofer'schen Linien, genau in den Focus kommt. Man kann nun die Wärme der Sonnenstrahlen in irgend einem Theile des Spectrums durch das Bolometer messen (wobei das Galvanometer beim Durchgang der Fraunhofer'schen Linie einen bestimmten Ausschlag gibt), und wird die Ablenkung für diesen Theil durch den Theilkreis genau angegeben.

Das in Verbindung mit dem Bolometer zur Verwendung gebrachte Galvanometer ist ein Thomson'sches Reflexionsgalvanometer mit einem Widerstand von ungefähr 20 Ohm. Dasselbe wurde speciell für unsere Zwecke von Elliot Bros's in London construirt. Es ruht auf einem mit dem Gebäude gar nicht in Verbindung stehenden Pfeiler. Die Scala ist cylindrisch, mit besonderer Millimetertheilung auf einer transparenten Oberfläche und befindet sich in einer Entfernung von 1 m von dem Spiegel des Galvanometers. Da in der Regel der ganze Ausschlag nicht 5° übersteigt, so ist eine Reduction desselben nicht nöthig. Einige electrische Hilfsapparate befinden sich neben dem das Galvanometer tragenden Pfeiler. Der Rheostat ist in der Nähe der Scala aufgestellt, und das zur Messung und Regulirung des angewandten Stromes dienende Galvanometer befindet sich auf einem Pfeiler in einem anderen Theile des Zimmers.

Bei den für die Zeichnung des Spectrums angestellten Messungen ist ein Beobachter gewöhnlich am Spectrobolometer beschäftigt, den Kreis auf die gewünschte Ablenkung zu bringen, ferner zu controliren, dass das Licht vom Siderostat genau auf das Prisma fällt, und endlich das Sonnenlicht auf ein gegebenes Zeichen durch Entfernung einer vor dem Spalt an Stricken befestigten Decke zuzulassen. Ein weiterer Beobachter liest am Galvanometer die correspondirenden Ausschläge ab, welche dann ein dritter, der auch das erwähnte Zeichen gibt, in das Beobachtungsjournal einträgt. Die bis jetzt aufgezählten Beobachtungen wurden alle

in einem theilweise verdunkelten Raume vorgenommen, während gewöhnlich noch eine vierte Person ausserhalb den Siderostaten dreht und von etwa vorbeiziehenden Wolken Nachricht gibt.

#### Beispiel der Beobachtungsmethode.

Als ein Beispiel für die erste Reihe von Messungen wollen wir die mit dem oben erwähnten, von Hilger (London) angefertigten Prisma am 22. Juni 1882 durchgeführten Beobachtungen betrachten. Die Beobachtung bei hohem Sonnenstand wurde um  $0^h 15^m$  angestellt. Die Zenithdistanz der Sonne war  $17^\circ 10'$ ; die Luftmasse (nach der Formel  $M = 0,0174 \times \text{der Tafelrefraction} / \cos \text{scheinb. Höhe}$ ) betrug 1,047 mal die Masse darüber; die der Luftmasse entsprechende Barometerhöhe war 7,39 dcm; folglich war die Luftmasse für die Zenithdistanz  $17^\circ 0'$   $7,39 \times 1,047 = 7,74$  dcm.

Die Zenithdistanz um  $6^h 25^m$ , der Zeit der zweiten Beobachtung (im allgemeinen sind Beobachtungen bei einer so grossen Zenithdistanz nicht räthlich) betrug  $79^\circ 8'$ ; der Barometerstand war derselbe wie am Mittag, die Luftmasse das 5,18fache der darüber befindlichen oder  $7,39 \times 5,18 = 38,27$  dcm, sodass die Luftmasse bei der zweiten Beobachtung die erste um den beträchtlichen Werth von 30,53 dcm Quecksilber überstieg.

Der in dem Theil des Spectrums mit einer Abweichung von  $44^\circ 30'$  (also in der Nähe der untersten Grenze der gegenwärtigen Beobachtungen, weit unter dem sichtbaren Roth) beobachtete Galvanometerausschlag war zu Mittag 17, am Abend 11. Im Violett bei  $50^\circ 00'$  sind die entsprechenden Werthe 4,5 und 0,39. Diese beiden schwachen äussersten Strahlen wollen wir als typisch zur Illustration des ganzen Vorgangs nehmen. Zuerst beim ultrarothem Strahl haben wir am Mittag  $d_1 = 17$ , am Nachmittag  $d_2 = 11$ , Unterschied der Luftmassen  $M_2 \beta_2 - M_1 \beta_1$  ist 30,53 dcm, welche durch ihre Absorption die Abweichungen im Galvanometerausschlag verursacht haben. Stellt nun  $t$  den Betrag der durch eine Luftschicht von 1 dcm Quecksilber durchgelassenen Energie dar, so erhalten wir für  $t$  aus der Formel:

$$t = (M_2 \beta_2 - M_1 \beta_1) \sqrt{\frac{d_2}{d_1}},$$

$t = 0,986$ ; d. h. eine Luftmasse, der 1 dcm Quecksilber das Gleichgewicht hält, lässt 98,6% der Energie bei dieser besonderen Art Strahlen durch. Diese Menge  $t$  nennen wir den Transmissionscoefficienten des Strahles.

Ist uns somit die durch eine derartige Luftschicht durchgelassene Energie bekannt, so finden wir den Werth für 7,74 solcher Luftschichten zwischen dem Beobachter und der Sonne zu Mittag zu  $0,986^{7,74} = 0,895$ . Also nur 89,5% der ursprünglich unbekannten Wärme des Strahles, die wir mit  $E$  bezeichnen wollen, erreicht den Beobachter zu Mittag, mit einem Ausschlag von 17, oder, da  $0,895 E = 17$ :

$$E = \frac{17}{0,895} = 19,0.$$

D. h. wäre unser Apparat ausserhalb der Atmosphäre aufgestellt gewesen, so hätten wir einen Ausschlag 19 erhalten.

In analoger Weise finden wir für den Transmissionscoefficienten des violetten Strahles 0,923 und sehen wir hieraus, dass der ultraroth Strahl leichter als der violette durchgelassen wird. Der Werth für diese violette Strahlung, welche durch die ganze Höhe der Atmosphäre zu Mittag durchgelassen wurde, war 0,538, und ergibt sich hieraus ihre Energie ausserhalb der Atmosphäre zu  $4,5/0,538 = 8,4$ .

Die folgende Tabelle enthält die Transmissionscoefficienten etc. für diese und andere Punkte im Spectrum, an denen an diesem Tage Messungen angestellt wurden. Die erste Columnne gibt die Abweichung des beobachteten Strahles in dem Spectrum des verwandten Prismas, die zweite und dritte die erhaltenen Galvanometerausschläge (für eine Atmosphäre von 1 dcm Quecksilber), die fünfte die Durchlässigkeit der ganzen Atmosphäre zu Mittag (die 7,74te Potenz des Transmissionscoefficienten) und die letzte die ausserhalb der Atmosphäre berechnete Energie in Ausschlägen des Galvanometers ausgedrückt.

Aehnliche Reductionen wurden für alle täglichen Beobachtungen gemacht, deren Resultate den Schluss bestätigen (vgl.  $t^{M, \beta_1}$ ), dass die atmosphärische Absorption beständig

abnimmt, wenn die Wellenlänge zunimmt (mit Ausserachtlassung der schon erwähnten Unterbrechungen) bis zu dem äussersten Ende unserer Spectraltafel.

Tabelle 8.

Abweichung	$d_1$	$d_2$	$z$	$t^{M/\beta}$	$E$
53° 00'	0,02	0,00	—	—	—
52 00	0,21	0,00	—	—	—
51 00	0,96	0,09	0,925	0,549	1,8
50 00	4,5	0,39	0,923	0,538	8,4
49 30	7,3	—	—	—	—
49 00	13	3,0	0,953	0,689	18,9
48 00	43	12,5	0,960	0,731	58,8
47 30	72	38	0,979	0,850	84,7
46 45	158	109	0,988	0,910	173,7
46 12	209	134	0,986	0,894	233,8
45 53	175	107	0,984	0,883	198,3
45 28	122	79	0,986	0,895	136,2
44 30	17	11	0,986	0,895	19,0

Die graphische Darstellung dieser und anderer Curven für die extratellurische Energie bleiben einer späteren Abhandlung vorbehalten, und zwar in der Form, dass sie aus dem Mittelwerthe der Beobachtungen eines Jahres die procentische Absorption zeigen, welche ein jeder Strahl im sichtbaren wie im unsichtbaren Spectrum erfährt.

#### Zusammenfassung der Resultate.

Als das eine Resultat der gegenwärtigen Untersuchung geben wir die Zeichnung des mit dem Bolometer in Allegheny beobachteten Spectrums (Taf. 4). Die Abscissen sind den Ablenkungen, die Ordinaten den gemessenen Energien proportional. Die zweite Zeichnung (Taf. 4) stellt das von dem prismatischen Spectrum abgeleitete Normalspectrum dar, welches wir der Bequemlichkeit halber vorbehaltlich einer Darlegung der dazu angewandten Mittel dem Leser vorlegen zu müssen geglaubt haben. In derselben sind die Abscissen den wirklich gemessenen Wellenlängen, die Ordinaten den gemessenen Energien proportional. In beiden Zeichnungen sind die gleichen Wellenlängen correspondirenden Flächen gleich und daher die Gesamtflächen dieselben.

Die sehr verschiedenen Grenzen rühren von der prismatischen Verzerrung her.

Schwache Anzeigen von Sonnenenergie wurden noch unterhalb des niedrigsten Punktes auf der Zeichnung gefunden und werden diese nebst Betrachtungen über die Natur der neuen Absorptionsbanden später gegeben werden, zugleich mit der schon jetzt vorbereiteten Tafel für die absorbirende Wirkung der Sonnenatmosphäre für jeden Strahl des Spectrums. Aus diesen wird, wie ich hoffe, mit hinreichender Annäherung die Vertheilung der Energie vor jeder Absorption ersichtlich sein; d. h. also an der Quelle der Energie, der Photosphäre.

Die Ausdehnung des jetzt beobachteten Spectrums erhält am besten aus der Zeichnung des normalen oder Diffractionsspectrums (Taf. 4). Die früheren Spectraltafeln enden bei oder doch in der Nähe von  $1,2\mu$ . Unterhalb dieses Punktes (mit Ausnahme der Bande in der Nähe von  $1,4\mu$ ) darf man wohl jede Linie und jede Wärme repräsentirende Ordinate als neu betrachten. Die Ausdehnung der hier gezeichneten Region ist also beträchtlich grösser auf der normalen Scala, als die ganze der bis jetzt bekannten (sowohl der sichtbaren wie der unsichtbaren Strahlen).

Wir sehen das prismatische Spectrum an dem violetten Ende gewaltig ausgebreitet. Nach der prismatischen Scala bis zur Wellenlänge  $0,3\mu$  würde diese Ausdehnung weit über die Grenzen unserer Tafel hinausgehen. Doch ist die gesammte wirkliche Energie im ganzen ultravioletten Theil unbedeutend, und zwar in welchem Grade, sieht man am besten aus der normalen Tafel, in welcher die kleine Fläche unter der Wellenlänge  $0,9\mu$  die gesammte ultraviolette Energie darstellt.

Wir sprechen gewöhnlich von den ultravioletten oder ultrarothten Regionen, ohne an den gewaltigen Unterschied in ihrer wirklichen Bedeutung zu denken. Ein Blick auf die normale Zeichnung und ein Vergleich der kleinen Fläche oberhalb der Wellenlänge  $0,3\mu$  und der grossen unter der Wellenlänge  $0,7\mu$  zeigt, dass die letztere fast 100 mal so gross ist, wie die erstere. Doch hat die erstere wegen der prismati-



schen Ausdehnung und der auswählenden Absorption durch die schwachen Strahlen dieser Region bei bestimmten in der Photographie zur Anwendung kommenden Silbersalzen (auf welche Salze die weit grössere Energie unterhalb weniger Eindruck macht) die Aufmerksamkeit mehr auf sich gezogen, wie die letztere. Wenn wir sehen, wie hier die ultraroth Region durch das Prisma zusammengedrückt wird, so können wir verstehen, dass ihre Ausdehnung bis jetzt unterschätzt worden ist.

Zum Schluss wollen wir die Resultate dieser Untersuchungen, soweit sie hier gegeben sind, nochmals zusammenfassen. Durch dieselbe werden unsere ersten Schlüsse im Allgemeinen bestätigt und erweitert.

1) Aus den jetzt zuerst angestellten Messungen über angenähert homogene Strahlen im Diffractionsspectrum ergibt sich das Energiemaximum oberhalb des Roth in der Nähe des Gelb. Die Lage dieses Maximums variirt mit der Sonnenhöhe und zwar von ungefähr  $0,55''$  bei hellem Tag und hohem Sonnenstand bis  $0,65''$  und noch weiter vor Sonnenuntergang. Im normalen Spectrum also weicht die Lage des Wärmemaximums nicht besonders von der des Lichtmaximums ab. Später wird gezeigt werden, wie dieselben Resultate sich aus dem prismatischen Spectrum ableiten lassen.

2) Eine Vergleichung der Ordinaten bei hohem und niedrigem Sonnenstand in verschiedenen Theilen des Spectrums zeigt ein ungleiches Wachsthum derselben, was in einer sehr grossen systematischen Absorption begründet ist, die nach dem Ultraviolett zu-, und nach dem Ultraroth abnimmt. Nicht nur der Charakter derselben, sondern auch ihr Betrag wird von den Ordinaten wiedergegeben. Im Widerspruch mit den Versuchsergebnissen vieler Forscher und der herrschenden Ansicht finden wir aus unseren Untersuchungen, dass die Absorption im ganzen um so weniger wächst, je mehr wir über das Roth hinausgehen, bis zu einem Punkt in der Nähe von  $2,8''$ . Hiermit wollen wir nicht das Vorhandensein von Regionen mit sehr grosser localer Absorption in dem unteren Spectrum leugnen. Dieselben Beobachtungen weisen in der That neue Regionen



von solcher localer Absorption nach. Diese ausgenommen, können wir für die Absorption durch das ganze sichtbare und unsichtbare Spectrum das einfache Gesetz aufstellen, dass dieselbe mit wachsender Wellenlänge abnimmt; sodass nicht nur das Ultraviolett mehr absorbirt wird, als das Blau, Blau mehr als Gelb, Gelb mehr als Roth, sondern dass auch Roth mehr absorbirt wird als Ultraroth, und jeder Theil des Ultraroths mehr als der folgende.

3) Mit der gewöhnlichen logarithmischen Formel, die hier für homogene Wellen streng richtig ist, können wir von der Curve innerhalb der Atmosphäre zu der ausserhalb übergehen. Mit anderen Worten, wir können unsere Beobachtungsstation an einen Punkt ausserhalb der Luft verlegt denken und die Vertheilung der Sonnenwärme vor der ungleichen absorbirenden Wirkung unserer Atmosphäre bestimmen. Wir brauchen dann nur die durch unsere Tabellen gegebenen Werthe für die auswählende Absorption in einer einfachen graphischen Construction wiederzugeben (ähnlich wie dies in der vorläufigen Untersuchung geschehen ist) und werden sehen, dass die Lage des Wärmemaximums ausserhalb unserer Atmosphäre in der Nähe von 0,50 bis 0,55<sup>a</sup> liegt, d. h. also ausserhalb der Atmosphäre liegt der wärmste Theil des Spectrums mehr im Grün als im Gelb.

Nach unseren Messungen wird wahrscheinlich die Sonne für das Auge ausserhalb der Atmosphäre ohne unsere Luft eine entschieden bläuliche Färbung annehmen.

Die von uns gewöhnlich als farblos angesehene Atmosphäre hätte dann in der That die Rolle eines röthlichen oder gelblichen Glases versehen, dessen unreine Farbe nicht ein monochromatisches Gelb oder Roth, sondern aus allen Spectralfarben in ungewohnten Proportionen gemischt ist. Hätten wir immer nur das Licht des electricischen Flammenbogens, betrachtet durch ein derartiges röthliches Glas, vor Augen gehabt, so hätten wir wahrscheinlich diese röthliche Farbe für die natürliche, der Kohle eigenthümliche und für „die Summe aller Strahlen“ gehalten. Es würde diese Farbe bei einem in Unkenntniss über jedes andere Licht gelasse-

nen Individuum unserem gewöhnlichen Begriffe von „Weiss“ entsprechen, sodass das Medium, wenn es auch in der That Farbe besitzt, farblos erscheint. In analoger Weise betrachten wir gewöhnlich unsere Luft als farblos, doch ist das nicht richtig, vielmehr ist sie nach unseren Beobachtungen beträchtlich gefärbt.

Da wir aber nun gewöhnt sind, sie als farblos anzusehen, so müssten offenbar, wenn wir ohne sie die Sonne zuerst erblickten, diese selbst uns als gefärbt erscheinen.

Unser weisses Licht ist somit nicht die Summe aller Strahlen, sondern nur eines Theiles, und zwar der sichtbaren.

4) Wenn wir die Fläche der Curve ausserhalb unserer Atmosphäre bestimmen und mit der Fläche der Curve innerhalb vergleichen, so erhalten wir nach einer bisher nicht verfolgten Methode im Anschluss an die Theorie einen Werth für die Constante der Sonne.

Frühere Untersuchungen zeigten eine von 1,7 Cal. (Pouillet) bis 2,5 (Violle) steigende Tendenz. Der von uns nach den vorläufigen Versuchen gegebene Werth beträgt 2,84 Cal. Indessen ist die letzte Zahl von geringem Werth, und die Genauigkeit vielleicht schon in der ersten Decimale zweifelhaft. Doch können wir immerhin daraus schliessen, dass die Constante der Sonne in der That grösser ist, als man bis jetzt annahm und wahrscheinlich wenig unter drei Calorien liegt. Dieser wichtige Punkt soll eingehend mit den Beobachtungen auf Mount Whitney discutirt werden, mit denen zugleich sämmtliche graphische Constructionen zur Verdeutlichung unserer beifolgenden Tafeln gegeben werden sollen.

5) Diese Beobachtungen weisen Wärme nach in den Strahlen des äussersten Ultraviolett und die (bis jetzt noch nicht beobachtete) Temperaturänderung bei den Fraunhofer'schen Linien. Durch sie wird höchst wahrscheinlich gemacht, dass die gesammte Energie eines beliebigen Strahles als Wärme erhalten werden kann, wenn ein geeignetes Medium zur Aufnahme dieser Energie zur Verfügung steht. Die Evidenz derselben begünstigt die Annahme einer einzigen Sonnenenergie, die je nach dem Medium, durch welches

wir sie beobachten, sich als Wärme, oder als Licht, oder als chemische Wirkung offenbart.

6) Das Verhältniss der leuchtenden zur dunkeln Wärme ist durch die auswählende Absorption offenbar ganz geändert. Dies Verhältniss auf der Oberfläche des Meeres kann näherungsweise gefunden werden durch Auswerthung der beiden Flächen oberhalb des Punktes, wo unserer Ansicht nach das leuchtende Spectrum endet, und unterhalb desselben. Der erwähnte Punkt mag verschieden festgestellt werden, denn die Ausdehnung des leuchtenden Spectrums hängt sehr von unseren Vorsichtsmassregeln beim Beobachten ab. Lassen wir es bei *B* enden, so muss Dreiviertel der Energie als unsichtbar bezeichnet werden, nehmen wir hingegen das äusserste, wirklich sichtbare Ende (weit unter *A*) an, weniger als die Hälfte. Wir finden dann:

Energie des leuchtenden und ultravioletten Theiles . .	0,368
Energie des ultrarothern Theiles . . . . .	0,632
	1,000

Das Verhältniss der unsichtbaren (ultrarothern) zur ganzen Energie ist also = 0,632, und aus gewissen Gründen kann man schliessen, dass dieser Werth eher zu klein als zu gross ist. Doch wird dies Verhältniss nach Abzug des durch die Lücken eingenommenen Raumes gleich 0,562. Schätzungsweise kann man die Energie des ultrarothern Theiles an der Meeresoberfläche zu Dreifünftel der ganzen Energie annehmen. Gleichzeitig ist, wie schon erwähnt, das Verhältniss der leuchtenden zur dunkeln Energie ausserhalb unserer Atmosphäre weit grösser, wie innerhalb derselben.

Weiter machen wir (ausser den anderen sich aus unseren Beobachtungen ergebenden Folgerungen) den Schluss, dass wir, da die Wärme bei den kürzeren Wellenlängen (im allgemeinen einer hohen Temperatur der Sonne entsprechend) vor der Absorption grösser war, unsere gewöhnlichen Schätzungen nicht nur über den Betrag der Wärme, den die Sonne uns sendet, sondern auch besonders über die wirkliche Temperatur der Sonnenoberfläche erhöhen müssen.

Der relativ kleine Werth für die den grossen Wellenlängen im Ultraroth entsprechende Energie rührt nicht so-

wohl von der Absorption her, als von der Thatsache, dass dort überhaupt keine beträchtliche Energie existirt. Umgekehrt ist der grosse Betrag der Energie in dem leuchtenden Theile nicht etwa einer schwachen Absorption zu verdanken, sondern ist trotz einer starken Absorption vorhanden, und war eben die ursprüngliche Sonnenenergie hier viel grösser.

Doch ist wahrscheinlich, dass das Sonnenspectrum vor der Absorption, wenn auch schwach unter dem Roth, doch sich im Ultraroth noch viel weiter ausdehnt, als wie unsere Tafeln angeben. Wir müssen als wahrscheinlich annehmen, dass die Atmosphäre in irgend einer Weise, wie ein Schirm, den Eintritt, resp. Durchgang der Strahlen, unter dem äussersten Punkte der Tafel verhindert.

Begreiflicher Weise haben die vorliegenden Untersuchungen eine praktische Bedeutung von grosser Tragweite.

Die Temperatur unserer Planeten und mit ihr die Existenz nicht nur des Menschen, sondern auch des gesammten organischen Lebens scheinen im Licht der durch die Expedition nach Mount Whitney erzielten Schlüsse weit weniger von der directen Sonnenwärme, als von der bis jetzt zu wenig beachteten Eigenschaft der auswählenden Absorption in unserer Atmosphäre, die wir eben unserer Untersuchung unterworfen haben, abzuhängen.

Die Discussion dieser und anderer Punkte bleibt einer folgenden Abhandlung vorbehalten. Dazu wird auch eine eingehendere Betrachtung der Absorption des Wasserdampfes gehören. Es möge nochmals erinnert werden, dass alle hier gegebenen Werthe als angenäherte und nicht als endgültige zu betrachten sind.

Ich darf nicht unterlassen, mitzutheilen, dass die beträchtlichen, mit der Untersuchung verknüpften Ausgaben durch die Freigebigkeit eines Freundes des Observatoriums in Allegheny gedeckt worden sind, dessen Hülfe, die allein die Untersuchung möglich machte, ich dankbar anerkenne.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich in ausgezeichnetester Weise durch die Herren F. W. Very und J. W. Keeler unterstützt worden bin.